

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**Departamento de Física Fundamental**



**TESIS DOCTORAL**

**Diamagnetismo y microestructura de sistemas sólidos con  
largas cadenas moleculares**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Eloy Fernando Ania García**

**Madrid, 2015**

Eloy Fernando Ania García



x-53-125043-5

DIAMAGNETISMO Y MICROESTRUCTURA DE SISTEMAS SOLIDOS  
CON LARGAS CADENAS MOLECULARES

Departamento de Física Fundamental  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1984



BIBLIOTECA

TP  
1084  
221

Colección Tesis Doctorales. Nº 221/84

© Fernando Ania, García  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1984  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-32667-1984

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**  
**Departamento de Física Fundamental**

**"DIAMAGNETISMO Y MICROESTRUCTURA DE SISTEMAS SOLIDOS  
CON LARGAS CADENAS MOLECULARES"**

**Memoria presentada por**  
**FERNANDO ANIA GARCIA**  
**para optar al grado de**  
**Doctor en Ciencias Físicas**  
**Madrid, 1982**

**Director:**  
**Francisco José Baltá Calleja**  
**Investigador Científico del C.S.I.C.**



INDICE

	<u>Pag.</u>
Agradecimientos.....	V
Prólogo.....	VII
1. INTRODUCCION.....	1
1.1. CONCEPTOS BASICOS SOBRE DIAMAGNETISMO MOLECULAR.	2
1.1.1. Susceptibilidad diamagnética.....	2
1.1.2. Teoría clásica del diamagnetismo.....	4
1.1.3. Teoría cuántica del diamagnetismo.....	5
1.1.4. Cálculo del diamagnetismo de sistemas moleculares.....	7
1.1.5. Sistemas de incrementos.....	8
a) Método empírico de Pascal.....	9
b) Método semiempírico de Dorfman.....	11
c) Sistemas con base mecanocuántica.....	11
d) Método de Haberditzl: Efecto de enlace	12
1.1.6. Influencia de efectos intermoleculares...	14
1.2. ESTRUCTURA DE CADENAS MOLECULARES EN EL ESTADO SOLIDO.....	15
1.2.1. Aspectos fundamentales.....	15
1.2.2. Conformación molecular.....	19
1.2.3. Influencia de defectos constitucionales y conformacionales.....	22
1.2.4. Microestructura de polímeros amorfos.....	25
1.3. DIAMAGNETISMO DE MACROMOLECULAS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	27
Referencias.....	30

## II

	<u>Pag.</u>
2.TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES.....	33
2.1. MUESTRAS INVESTIGADAS.....	34
2.2. MEDIDA ESTATICA DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.....	37
2.2.1. Método de Faraday.....	37
2.2.2. Dispositivo experimental.....	40
2.2.3. Determinación de las condiciones de trabajo.....	43
a) Optimización de la separación entre piezas polares.....	43
b) Prospección del campo magnético: calibrado absoluto.....	47
c) Medidas relativas.....	52
d) Corrección debida a impurezas ferromagnéticas.....	54
e) Preparación de muestras.....	57
2.2.4. Errores de medida.....	58
a) Velocidad de aplicación del campo magnético.....	59
b) Influencia de la posición y tamaño de la muestra.....	60
2.3. DIFRACCION DE RAYOS X.....	65
2.3.1. Difracción a ángulos altos (WAXS).....	66
a) Cámara de película plana.....	66
b) Goniómetro vertical.....	68
2.3.2. Difracción a ángulos bajos (SAXS).....	69
2.4. MEDIDA DE DENSIDADES MACROSCOPICAS.....	71
2.4.1. Columna de gradiente de densidades.....	71
2.4.2. Método de flotación.....	75
2.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL.....	76
Referencias.....	80

### III

	<u>Pag.</u>
3. MICROESTRUCTURA DE CRISTALES MOLECULARES Y DIAMAGNETISMO MOLECULAR.....	82
3.1. RESULTADOS.....	84
3.1.1. Estructura de cristales de cadenas moleculares de corta longitud mediante difracción de Rayos X (Serie DA).....	84
3.1.2. Aspectos sobre la conformación de cadenas moleculares en cristales de cetodiamidas.....	96
3.1.3. Propiedades diamagnéticas de cadenas moleculares de corta longitud.....	108
3.2. DISCUSION.....	112
3.2.1. Relación entre la estructura y el diamagnetismo en cristales de diamidas.	
3.2.2. Influencia de la conformación y el empaquetamiento sobre el diamagnetismo de cristales de cetodiamidas.....	113
Referencias.....	120
4. ESTRUCTURA Y DIAMAGNETISMO DE POLIETILENO LAMINAR..	127
4.1. RESULTADOS.....	129
4.1.1. Investigación de laminillas cristalinas aisladas.....	129
4.1.2. Determinación del grado de cristalinidad de las muestras de PE.....	134
4.1.3. Tamaño de cristal termodinámico.....	138
4.1.4. Efecto de la temperatura sobre las propiedades físicas del PE.....	141
a) Variación cuasi-reversible de la susceptibilidad diamagnética en función de la temperatura.....	143
b) Efectos irreversibles: Influencia del recocido.....	150



#### IV

	<u>Pag.</u>
4.2. DISCUSION.....	155
4.2.1. Análisis de la susceptibilidad diamag nética en regiones cristalinas y amor fas: Influencia de la cristalinidad....	155
a) Diamagnetismo en el estado sólido...	158
b) Diamagnetismo en el estado fundido..	162
Referencias.....	165
5. CONCLUSIONES.....	167

Parte de este trabajo ha sido realizado por el que suscribe durante el período de disfrute de una beca del C.S.I.C. El trabajo se ha llevado a cabo en la Unidad Estructural de Física de Macromoléculas del Instituto de Estructura de la Materia, gracias a la generosa donación del sistema experimental de medidas de susceptibilidad magnética por parte de la Fundación alemana Alexander Von Humboldt.

#### AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar muy especialmente mi gratitud y reconocimiento al Dr. F.J. Baltá Calleja, Investigador Científico del C.S.I.C., Vicedirector del Instituto de Estructura de la Materia y Jefe de la Unidad Estructural de Física de Macromoléculas de dicho Instituto, por la dirección del trabajo y eficaz ayuda en la realización del mismo.

Deseo también agradecer al Prof. A. Hernando el haber aceptado ser ponente de esta Tesis.

Al Prof. F. Fernández Martín del Instituto del Frío del C.S.I.C. por su constante apoyo y por las facilidades otorgadas para la utilización de su laboratorio.

Al Dr. D.R. Rueda por su valiosa ayuda y consejo.

A los Doctores R.M. Obeso y J. De Abajo por la cesión de muestras de diamidas.

## VI

Quiero además expresar mi agradecimiento a la Sra. M.E. Montesinos Huici por el cuidadoso mecanografiado realizado, así como a todos los demás componentes del Grupo de Física Macromolecular por las múltiples sugerencias que han contribuido a mejorar el presente trabajo.

## VII

### PROLOGO

Actualmente las investigaciones en el terreno experimental sobre las propiedades magnéticas de la materia van encaminadas en dos direcciones principales: el estudio de medidas estáticas y el de medidas dinámicas. Las medidas estáticas tienen fundamentalmente por objeto la determinación de susceptibilidades magnéticas reales. Las medidas dinámicas, en cambio, agrupan técnicas como la resonancia magnética nuclear y la resonancia paramagnética electrónica, técnicas que como es conocido se basan en una alineación cooperativa de espines nucleares o electrónicos que tiende a absorber energía de un campo magnético aplicado oscilante en la región de radiofrecuencias. Los estudios dinámicos han tenido un espectacular desarrollo en las dos últimas décadas y actualmente constituyen uno de los medios más poderosos en la investigación de enlaces atómicos y estructura molecular. Las medidas estáticas después de unos prometedores comienzos, aparentemente parecían tener un campo con posibilidades relativamente limitadas. Sin embargo, no hay razones objetivas para llegar a tal conclusión. En efecto, todavía, existen diversas áreas en las que el estudio de la susceptibilidad magnética estática proporciona una información de primera necesidad. De hecho, los datos experimentales sirven de obligado soporte y comprobación a los abundantes cálculos teóricos y semi-empíricos, que por medio de la Mecánica Cuántica, se realizan sobre el diamagnetismo molecular. Análogamente, la relación existente entre los desplazamientos químicos obtenidos por resonancia magnética nuclear y el diamagnetismo ha condicionado que el enorme interés que existe por la primera técnica se extienda naturalmente a las medidas

## VIII

de susceptibilidad. Desde un punto de vista práctico, la determinación del carácter diamagnético de numerosos materiales posibilita su posterior utilización. Así, por ejemplo, la investigación detallada de la anisotropía diamagnética del grafito ha servido para caracterizar sus propiedades semimetálicas. De la misma manera el diamagnetismo de compuestos intermetálicos se ha asociado a las variaciones de su conductividad eléctrica con la temperatura; siendo pues de gran utilidad en la investigación de posibles materiales superconductores.

Por último, la comparación de resultados experimentales de susceptibilidad diamagnética con los cálculos basados en sistemas de incrementos, sigue siendo una ayuda importante en la dilucidación de problemas estructurales. La contribución de la presente Tesis se enmarca dentro de este contexto.

Esta memoria se ha organizado de la siguiente manera:

En el primer capítulo se ofrece una introducción en la que se hace una revisión general sobre los conceptos básicos sobre el diamagnetismo molecular y sobre los sistemas de cálculo semi-empíricos y semi-teóricos existentes, así como sobre la influencia de efectos intermoleculares. También se ofrece un resumen referente a la problemática actual y aspectos fundamentales acerca de la estructura de sólidos macromoleculares, en el que se destaca especialmente el papel que juegan la conformación de las macromoléculas en el estado sólido y líquido y la influencia de los defectos constitucionales. Finalmente se reseñan los objetivos del presente trabajo. El capítulo 2, contiene una presentación de las técnicas

## IX

y métodos experimentales utilizados, incluyendo una descripción de los materiales utilizados y su preparación. En este capítulo se hace un énfasis especial en la discusión del cálculo de errores. El capítulo 3, se dedica a los resultados obtenidos mediante difrac - ción de rayos X y medida de la susceptibilidad diamagnética en re - lación con la microestructura de cristales de cadenas moleculares con puentes de hidrógeno. En la discusión se hace resaltar la rela - ción entre la estructura molecular y el diamagnetismo en cristales de cadenas de diamidas y la influencia de la conformación y el em - paquetamiento molecular. En el capítulo 4, se recogen los resulta - dos obtenidos mediante difracción de rayos X a ángulos bajos sobre la estructura y el diamagnetismo de polietileno laminar, material de gran trascendencia tecnológica y en la actualidad el plástico de mayor producción mundial. En este capítulo se describe un acer - camiento hacia la investigación de laminillas cristalinas disgrega - das, la determinación de la cristalinidad, la investigación del ta - maño de cristal mediante métodos termodinámicos, el efecto de la temperatura en las propiedades físicas del PE, y el estudio del es - tado fundido. Se ofrece una discusión de análisis del diamagnetis - mo molecular en el estado sólido y líquido de este polímero. Cada uno de los cuatro capítulos, posee una numeración independiente de figuras y expresiones matemáticas y al final de cada capítulo se incluyen las referencias bibliográficas. Finalmente se recogen las CONCLUSIONES principales a las que se ha llegado en esta Memoria de Tesis Doctoral.



## I. INTRODUCCION



## 1.1. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE DIAMAGNETISMO MOLECULAR

### 1.1.1. Susceptibilidad diamagnética

La susceptibilidad diamagnética de una sustancia se puede definir cómo la función de respuesta, que relaciona a un determinado campo magnético local, con el momento magnético por unidad de volumen que la presencia de dicho campo induce sobre la sustancia. El campo local es sustituido en la definición por el campo macroscópico correspondiente, aunque esta sustitución sólo es totalmente válida en el caso de moléculas aisladas o muy alejadas.

La presente memoria sólo contempla la susceptibilidad desde un punto de vista estático, por lo que el campo magnético aplicado se considera independiente del tiempo. Se ha comprobado experimentalmente que en muchos casos la relación entre el campo magnético macroscópico  $\vec{H}$  y la imanación inducida sobre el medio  $\vec{M}$  admite una aproximación lineal:  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ . Lo cual se puede escribir cómo el producto contraído:

$$M_{\mu} = \sum_{\nu} \chi_{\mu\nu} H_{\nu} \quad \mu, \nu = x, y, z \quad |1|$$

(coordenadas cartesianas rect.)

En esta expresión  $\chi_{\mu\nu}$  representa al tensor simétrico, de segundo orden con todos sus componentes reales, denominado tensor susceptibilidad magnética de la sustancia. En general siempre se puede encontrar un nuevo sistema de referencia, por medio de transformaciones ortogonales, en el que el tensor susceptibilidad adopta una representación diagonal:

$$\chi_{\mu\nu} = 0 \quad \text{para } \mu \neq \nu$$

Los ejes ortogonales de dicho sistema de referencia definen las direcciones principales del tensor y los componentes  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$  y  $\chi_{zz}$  son las denominadas susceptibilidades principales.

Se definen dos magnitudes que son invariantes bajo cualquier transformación ortogonal:

a) Susceptibilidad media:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} \text{ Traza } \chi_{\mu\nu} = \frac{1}{3} (\bar{\chi}_{xx} + \bar{\chi}_{yy} + \bar{\chi}_{zz}) \quad |2|$$

b) Anisotropía magnética  $\Delta$ :

$$2\Delta^2 = 3 \sum_{\mu\nu} \chi_{\mu\nu} \chi_{\nu\mu} - \left( \sum_{\mu} \chi_{\mu\mu} \right)^2 = (\bar{\chi}_{xx} - \bar{\chi}_{yy})^2 + (\bar{\chi}_{zz} - \bar{\chi}_{xx})^2 + (\bar{\chi}_{yy} - \bar{\chi}_{zz})^2 \quad |3|$$

En materiales magnéticamente isótropos,  $\Delta = 0$ , el tensor susceptibilidad magnética puede representarse por un escalar que coincide con la susceptibilidad media.

La susceptibilidad magnética  $\chi$ , se puede denominar por unidad de volumen, por ser  $\vec{M}$  el momento magnético por unidad de volumen; es una magnitud adimensional. Normalmente se utilizan las susceptibilidades específica  $\chi_m$  y molar  $\chi_M$ , es decir susceptibilidades por unidad de masa o por molécula:

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho}, \text{ siendo } \rho \text{ la densidad del material} \quad |4|$$

$$\chi_M = \frac{\chi}{\rho} M, \text{ siendo } M \text{ la masa molecular} \quad |5|$$

### 1.1.2. Teoría clásica del diamagnetismo

El diamagnetismo es una forma de comportamiento magnético caracterizada por una susceptibilidad negativa y de pequeña magnitud. Una explicación clásica del fenómeno fué desarrollada por Langevin (1) a partir de la teoría electrónica de Lorentz sobre el efecto Zeeman. El diamagnetismo se contempla cómo una consecuencia de la validez de la ley de Lenz a escala microscópica. La expresión matemática de este principio se recoge en el teorema de Larmor que establece que al aplicar un campo magnético externo  $H$ , sobre un sistema de partículas se mantiene invariable la forma e inclinación de las órbitas electrónicas apareciendo sin embargo una precesión orbital uniforme sobre todos los electrones que origina un momento magnético inducido opuesto al campo magnético. Este teorema limita la aplicación de la teoría clásica a sistemas monoatómicos en estado  $1S_0$ , aunque se puede extender a sistemas de moléculas lineales en el estado  $^1\Sigma$  cuyo potencial electrostático sea simétrico alrededor de un eje paralelo al campo aplicado. La expresión de la susceptibilidad molecular del sistema mediante ciertas consideraciones estadísticas resulta ser:

$$\chi_M = - \frac{N e^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} \quad |6|$$

en donde,  $e$  = carga del electrón,  $m$  = masa del electrón,  $c$  = velocidad de la luz,  $N$  = número de Avogadro y  $\sum_i \overline{r_i^2}$  = suma de los radios al cuadrado medios de las órbitas de los electrones proyectados en la dirección perpendicular al campo aplicado.

De aquí se deduce que el diamagnetismo molecular depende de los radios efectivos de las órbitas electrónicas, teniendo mayor contribución los electrones más externos. Por ser una propiedad electrónica, es pues una propiedad universal de la materia que sin embargo, puede estar enmascarada por otros efectos más acusados, tales como el paramagnetismo que surge en cuanto exista un momento magnético permanente compatible con la simetría de las moléculas.

De la expresión | 6 | también se establece la independencia del diamagnetismo con la temperatura, lo cual confirmaba las conclusiones experimentales de P. Curie (2).

La teoría clásica parecía responder satisfactoriamente a todas las cuestiones experimentales, pero en 1919 el teorema de Bohr-van Leeuwen demuestra que si se hubiera aplicado de forma rigurosa la estadística de Boltzmann, la susceptibilidad molecular originada por cualquier campo magnético finito sería idénticamente nula. Se hizo pues imprescindible elaborar una teoría, desde principios diferentes lo cual se llevó en términos de la nueva Mecánica Cuántica.

### 1.1.3. Teoría cuántica del diamagnetismo

En mecánica cuántica el problema está en determinar los estados de energía de un sistema descritos mediante la ecuación de Schrödinger. Van Vleck (3) abordó el problema utilizando la teoría de perturbaciones. En esencia, consiste en desarrollar el hamiltoniano  $H$  de una molécula inmersa en un campo magnético en varios términos:  $H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$ . El primero de ellos,  $H_0$ , corresponde

al hamiltoniano en ausencia de campo y los demás son una serie de potencias crecientes de  $H$ . La teoría se puede aplicar ya que todos los términos se pueden considerar como pequeñas perturbaciones con respecto al primero. Se intenta calcular la variación que experimenta la energía del estado fundamental, la cual va a estar directamente relacionada, con la susceptibilidad magnética. El incremento de energía debido a la perturbación de primer orden se anula para el caso de moléculas sin momento magnético permanente por lo que tomando el segundo orden:

$$\Delta E_0^{(2)} = \langle \psi_0 | H_2 | \psi_0 \rangle - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | H_1 | \psi_k \rangle \langle \psi_k | H_1 | \psi_0 \rangle}{E_k - E_0} \quad |7|$$

en donde las  $E_k$  y  $\psi_k$  son respectivamente los autovalores y las autofunciones de  $H_0$ , siendo  $E_0$  el menor autovalor que se corresponde con el valor de la energía del estado fundamental.

Promediando para un mol de moléculas orientadas al azar y dado que:

$$E = - \frac{\chi_M H^2}{2} \quad |8|$$

se obtiene la expresión de la susceptibilidad molar:

$$\chi_M = - \frac{N e^2}{6mc^2} \langle \psi_0 | \sum_j r_j^2 | \psi_0 \rangle + \frac{N e^2 \hbar^2}{6m^2 c^2} \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | \vec{L} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \vec{L} | \psi_0 \rangle}{E_k - E_0} \quad |9|$$

que se puede representar como:

$$\chi_m = \chi_M^d + \chi_M^p \quad |10|$$

siendo  $\chi_M^d$  el término diamagnético negativo que se corresponde con el término clásico de Langevin.  $\chi_M^p$ , por el contrario, es el término paramagnético independiente de la temperatura que no tiene analogía clásica y es proporcional a la probabilidad de transición del operador momento angular  $\vec{L}$  desde el estado fundamental a un estado excitado. Van Vleck (3) demostró que en el caso de moléculas con nubes electrónicas de simetría esférica o simetría axial con respecto al campo magnético externo  $\vec{H}$ , el término paramagnético es idénticamente nulo. Este resultado lleva a la conclusión de que  $\chi_M^p$  depende de la asimetría y distribución de densidad de la nube electrónica. Según la expresión |9|, la susceptibilidad molecular es independiente tanto del campo magnético como de la temperatura. Por lo tanto cualquier cambio significativo en el valor de  $\chi_m$  debe ser atribuido a una modificación química o de la estructura física del material. En este último caso resultaría afectado el término paramagnético positivo  $\chi_M^p$ , debido a modificaciones en la nube electrónica. Así, en los cambios desde un estado físico determinado a otro más desordenado, se observa en general un aumento en el diamagnetismo provocado por la disminución de  $\chi_M^p$ .

#### 1.1.4. Cálculo del diamagnetismo de sistemas moleculares

El cálculo de  $\chi_M$  a partir de la expresión |9| resulta casi imposible debido a la necesidad de conocer, para la serie infinita del término paramagnético, todas las funciones de ondas y autovalores del sistema no perturbado. En sistemas monoatómicos,

sin embargo, la serie infinita se anula idénticamente con sólo tomar el origen en el núcleo (4). Por esta causa los cálculos teóricos de la susceptibilidad atómica del átomo de hidrógeno y de los gases nobles (5) resultan aún más exactos que los mejores valores experimentales (6).

La susceptibilidad diamagnética molar de sistemas moleculares ha de calcularse, sin embargo, por medio de diversos métodos aproximativos tales como: método variacional (4,7), teoría de variación-perturbación (8) o método perturbativo de Hartree-Fock (9). Con ellos se han realizado cálculos bastante precisos en moléculas con un número pequeño de electrones ( $\sim 20 e^-$ ) y se han intentado orientar estos cálculos como prueba de la fiabilidad de las funciones de ondas escogidas y de la exactitud en la determinación de energías. Sin embargo, faltan resultados experimentales precisos y puestos al día para poder tomar como referencia. Posiblemente, el bien establecido valor experimental del  $H_2O$ , hace a esta molécula la más apropiada como prueba de cálculos mecánico-cuánticos.

#### 1.1.5. Sistemas de incrementos

Las primeras indicaciones acerca de la aditividad de susceptibilidades atómicas ya fueron apuntadas, por Henrichsen a finales del pasado siglo, que encontró una cierta semejanza para los valores de  $\chi_M$  del grupo  $CH_2$  en series homólogas. Desde entonces y debido a la dificultad de aplicar cálculos exactos a moléculas de cierto tamaño, se han desarrollado diversos sistemas de incrementos bien en base a datos puramente experimentales o bien con ciertas bases teóricas. Estos sistemas permiten calcular a priori la susceptibilidad de una determinada molécula.

a) Método empírico de Pascal

Pascal estableció experimentalmente una ley de aditividad para la susceptibilidad molecular de un sistema, a partir de las susceptibilidades atómicas de los átomos presentes, según:

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_i \quad |11|$$

en donde  $n_i$  es el número de átomos de una determinada clase y  $\chi_i$  su susceptibilidad atómica.

Pronto surgieron desviaciones entre los valores calculados por la expresión |11| y los valores experimentales de determinadas estructuras moleculares. La aditividad se modificó de modo que incluyera un término de posibles incrementos estructurales que tuviera en cuenta tales discrepancias. Así,

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_i + \sum_j n_j' \lambda_j \quad |12|$$

en donde  $n_j'$  es el número de veces que aparece en el sistema una determinada estructura y  $\lambda_j$  el incremento estructural correspondiente.

El método así establecido ha tenido y aún tiene una importancia innegable. Ha sido repetidamente empleado para determinar las correcciones diamagnéticas que se encuentran solapadas en los materiales de comportamiento paramagnético. También se han publicado numerosos trabajos de determinación de la estructura química a partir de la sistemática de Pascal (10). Las dificultades princi



pales del método surgieron al aumentar la precisión de las medidas magnéticas experimentales, lo cual obligó a dar un incremento diferente para cada nueva estructura. También las críticas se orientaron hacia el hecho de que dichos incrementos no tienen ningún sentido en base a la Física Atómica. A pesar de todo, este sistema reducido a compuestos de enlaces localizados proporciona un excelente acuerdo entre los valores predichos y experimentales (diferencias no suelen exceder el 1%) y resulta muy útil para comparar miembros de una misma serie homóloga. Por ello y por su simplicidad ha sido empleado, en el presente trabajo, a partir de los incrementos resumidos en la siguiente tabla:

Incrementos diamagnéticos de la sistemática de Pascal

(todos los valores  $\times 10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) (10)

Atomo o grupo	$\chi_M$
CH <sub>2</sub>	- 0.1428
H	- 0.025
C	- 0.0925
O (alcoholes)	- 0.067
C = O (aldehidos, cetonas)	- 0.080
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$ (ácidos)	- 0.1904
S	- 0.212
N	- 0.11
Cl	- 0.232
Br	- 0.349
I	- 0.530
Incrementos estructurales	$\lambda$
C = C	+ 0.069
CH <sub>3</sub>	- 0.011
C $\equiv$ C	+ 0.010
C = C - C = C	+ 0.133
N = N	+ 0.010

b) Método semiempírico de Dorfman (11)

Es una sistemática también empírica basada en la relación deducida por un método variacional entre la polarizabilidad experimental  $\alpha$  de un sistema de simetría radial con  $k$  electrones y el término de susceptibilidad diamagnética de dicho sistema (12), según:

$$\chi_M^d = - \frac{N e^2 \sqrt{a_0}}{4 m c^2} \sqrt{k \alpha} \quad |13|$$

En donde todo es conocido excepto el valor de  $\alpha$ . De esta manera la determinación independiente del valor de la polarizabilidad  $\alpha$  proporciona el valor de  $\chi_M^d$ , y la diferencia entre este valor y el valor experimental de la susceptibilidad  $\chi_M$  proporciona el término paramagnético  $\chi_M^p$  (expresión |10|). El método resulta interesante, precisamente en este aspecto de poder separar las contribuciones al diamagnetismo de los términos  $\chi_M^p$  y  $\chi_M^d$ , lo cual enlaza con los principios establecidos por la Mecánica Cuántica. Además postula la aditividad de cada una de dichas contribuciones, pudiendo estudiarse las desviaciones observadas en términos de interacción entre enlaces. Estudiando series homólogas, Dorfman, establece así un sistema de incrementos para enlaces atómicos con mayor contenido físico que el método de Pascal.

c) Sistemas con base teórica mecanocuántica

Se pueden citar los de: Hameka (13), Pople (14) y Guy - Tillieu-Baudet. Hasta el momento este último método es el que ha obtenido mayor desarrollo. Está basado en una forma de cálculo variacio

nal ya citada (7), a partir de la cual Baudet (15) estableció un sistema de incrementos que tienen en cuenta las contribuciones de:

1. Susceptibilidades de los orbitales electrónicos internos completos  $s$ ,  $p$ ,  $d$  de los diferentes átomos presentes.
2. Susceptibilidades de los pares de electrones libres según los tipos de hibridación.
3. Susceptibilidades de los pares de electrones de enlace simple.
4. Susceptibilidades de los pares de electrones  $\pi$  en enlaces múltiples.

Esta sistemática permite el cálculo de la susceptibilidad molecular de sistemas con enlaces localizados con un error del 2% aproximadamente.

d) Método de Haberditzl (16): efecto de enlace

El método de Haberditzl introduce la novedad de considerar el efecto de enlace vecino de primer orden. Es decir, critica a todos los sistemas anteriores en cuanto que establece la aditividad de incrementos independientes, sin tener en cuenta la interacción del resto de átomos y enlaces de la molécula. Este método, sin embargo, considera el tipo y grado de hibridación de los átomos de los enlaces así como el tipo y número de átomos vecinos (excepto el hidrógeno). Así, para el cálculo de  $\chi_M$  se establece un sistema mixto de incrementos atómicos calculados en base a la Mecánica Cuántica e incrementos de enlaces obtenidos de forma empírica consideran-

do el efecto de enlace vecino de primer orden. La sistemática de Haberditzl, como las anteriores, ofrece resultados demasiado altos para el caso de deslocalización electrónica. Con enlaces localizados, este sistema de incrementos resulta ser una técnica de investigación estructural auxiliar de gran valor, cuya precisión está dentro del 1%.

Según aumenta la complejidad de un sistema molecular, se van poniendo de manifiesto las deficiencias de una u otra sistemática elegida. Sin embargo, y dejando aparte la mayor o menor justificación física de cada uno de ellos, los cálculos efectuados sobre moléculas lineales sencillas arrojan resultados concordantes. Por esta razón se ha utilizado el método de Pascal en el presente trabajo. Como ilustración se ofrece, un cálculo comparativo de la susceptibilidad molecular según los diferentes métodos reseñados para la serie de parafinas:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ . Su expresión general es:

$$\chi_M = n \chi_p + b_p \quad |14|$$

y los coeficientes calculados ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) son:

	$\chi_p \times 10^{-9}$	$b_p \times 10^{-9}$
Pascal	0.1428	0.3571
Dorfman	0.143	0.352
Guy-Tillien-Baudet	0.1426	0.3481
Haberditzl	0.1426	0.3657

con lo que para toda la serie con  $n > 10$ , las diferencias de sus valores de  $\chi_M$  calculados son menores del 1%.

#### 1.1.6. Influencia de efectos intermoleculares

Ninguno de los métodos anteriormente descritos tiene en cuenta el estado físico del sistema molecular. Sin embargo, desde hace tiempo, numerosas investigaciones (17-20), han puesto en evidencia que la susceptibilidad de compuestos orgánicos disminuye consecutivamente al pasar del estado gaseoso al líquido y del estado líquido al cristalino. Efectos similares se han detectado en polímeros (21-23). Estos resultados demuestran que la susceptibilidad diamagnética no sólo depende de las propiedades intrínsecas de cada átomo y su interacción intramolecular, sino que también depende de la influencia mutua entre moléculas próximas.

Baltá Calleja (22) ha establecido una sistemática empírica para moléculas lineales, partiendo del principio de que la ley de aditividad de Pascal se cumple para cada estado de agregación una vez añadidas las constantes correctivas necesarias para tener en cuenta los efectos intermoleculares. Se llega a la expresión de la susceptibilidad molecular:

$$\chi_M = n \left( \sum_i \chi_i + \lambda + \mu_k \right) + (n-1) (\lambda' + \mu'_k) + b_p \quad |15|$$

en donde  $n$  es el número de unidades repetitivas de la molécula lineal,  $b_p$  es la susceptibilidad de los grupos finales,  $\lambda$  y  $\lambda'$  son constantes correctivas asociadas a fuerzas intramoleculares y  $\mu_k$  y  $\mu'_k$  son constantes correctivas que tienen en cuenta la influencia

de las moléculas vecinas. La utilización rigurosa de este método implica conocer con exactitud la susceptibilidad molecular del sistema en el estado gaseoso donde no intervienen efectos intermoleculares. Dado que existen pocos datos experimentales en dicho estado y que además se ven afectados por grandes errores experimentales, el interés por el método ha ido decreciendo.

## 1.2. ESTRUCTURA DE CADENAS MOLECULARES EN EL ESTADO SOLIDO

### 1.2.1. Aspectos fundamentales

Las moléculas lineales son un conjunto de unidades monoméricas enlazadas entre sí por enlaces covalentes. Dependiendo de la longitud de cadena, presentan importantes diferencias estructurales. De una manera genérica, las moléculas de corta longitud ( $< 10$  nm) forman sistemas monodispersos que cristalizan de forma regular exclusivamente en regiones cristalinas. Por el contrario, las macromoléculas lineales se pueden representar como cadenas flexibles de gran longitud ( $10^2 - 10^4$  nm), las cuales en el llamado estado cristalino nunca alcanzan una cristalinidad completa análoga a la que alcanza el sólido molecular. El grado de cristalinidad puede variar entre un 20 - 30% para macromoléculas difícilmente cristalizables y un 80 - 90%, para aquellas que cristalizan espontáneamente. Tienen tendencia, además, a presentar una distribución de longitudes moleculares que hace que el peso molecular de cualquier macromolécula lineal o polímero represente el promedio de pesos moleculares de todas las cadenas moleculares que lo constituyen. Las fuerzas de cohesión que mantienen a las moléculas lineales en el interior de un cristal son fuerzas débiles de Van der Waals

que disminuyen con la sexta potencia de la distancia intermolecular. Estas fuerzas pueden aumentar debido a la presencia de puentes de hidrógeno (diamidas, poliamidas), pero siempre son aproximadamente dos órdenes de magnitud menores que las del enlace covalente que une los eslabones de cadena. La gran anisometría de las fuerzas de cohesión en sólidos con moléculas lineales no tienen paralelo en otro tipo de sólidos metálicos o iónicos.

La cristalización de polímeros y la formación de una red cristalina requiere que las largas cadenas se empaqueten paralelamente entre sí formando una red tridimensional ordenada (24). Para ello es necesario que cada molécula goce de una uniformidad estructural; es decir, la naturaleza de los grupos moleculares que se repiten, su estereoregularidad a lo largo de la cadena principal y la proporción de ramas laterales son factores que influyen decisivamente en el proceso de cristalización (25). Los cristales poliméricos están constituidos por laminillas submicroscópicas de unas decenas de nanómetros de espesor, mientras que los cristales de sólidos moleculares de menor peso molecular pueden alcanzar dimensiones macroscópicas. Este fenómeno es consecuencia de la linealidad de las cadenas moleculares poliméricas. Así, a partir de estudios de cinética de cristalización (26) se sabe que la probabilidad de que se depositen secciones moleculares más largas que la longitud mínima del núcleo de cristalización secundario disminuye tan rápidamente, que el espesor de la laminilla resultante prácticamente coincide con la citada mínima longitud. Como las macromoléculas son mucho más largas que el espesor del núcleo secundario, tienen, como consecuencia, que plegarse regularmente en la superficie de

las laminillas. Los plegados, bien sean con entrada adyacente bien con entrada y salida al azar (Fig. 1) no se acoplan a la geometría de la celdilla unidad de las laminillas por lo que junto con finales de cadena en la superficie de los cristales (cilios), cadenas interconectantes entre cristales adyacentes, moléculas de corta longitud, absorbidos en resquicios intercristalinos etc. (27) forman la denominada componente no cristalina o "amorfa" del sólido polimérico (Fig. 2). Los defectos cristalinos un tanto modificados por la longitud de las macromoléculas vienen representados por vacantes puntuales y lineales, defectos conformacionales, defectos intersticiales y dislocaciones helicoidales y en arista. La presencia de defectos intersticiales voluminosos provoca la pérdida de largo alcance en los cristales y la creación de distorsiones de red paracristalinas. La concentración de la mayor parte de la componente amorfa se sitúa en la superficie de las laminillas cristalinas dando lugar a una estructura caracterizada por una alternancia bastante regular de laminillas cristalinas y de regiones desordenadas. La presencia de esta componente no cristalina que representa una aparente violación de la regla de las fases (el sistema no está en equilibrio) no posee ninguna analogía en los cristales moleculares de bajo peso molecular. La estructura laminar, obtenida a partir del estado fundido en reposo, como es el caso de las muestras de PE investigadas en la presente Tesis, se caracteriza pues, por un empaquetamiento de laminillas cristalinas de espesor aproximado a la decena de nanómetros. La periodicidad media característica  $L$  de dicho empaquetamiento laminar, se puede calcular mediante difracción de rayos X a ángulos bajos y corresponde a la alternancia de regiones cristalinas y amorfas que se extienden has



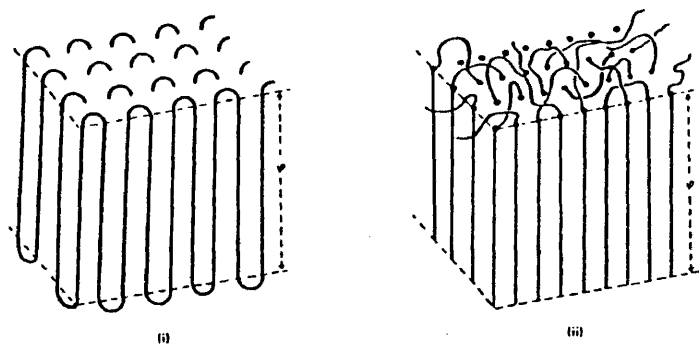


Fig. 1. Modelo esquemático representando el plegamiento regular (i) e irregular (ii) de las moléculas en la superficie de los cristales.

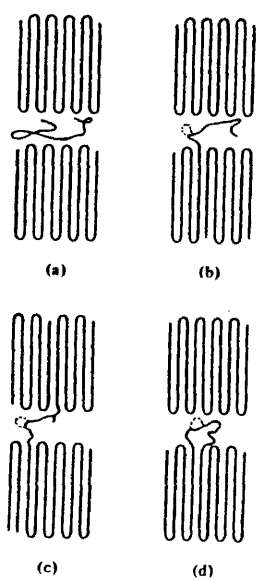


Fig. 2. Defectos no cristalinos interlaminares: a) molécula adsorbida; b) cilio; c) cadena interconectante; d) segmento plegado irregularmente.

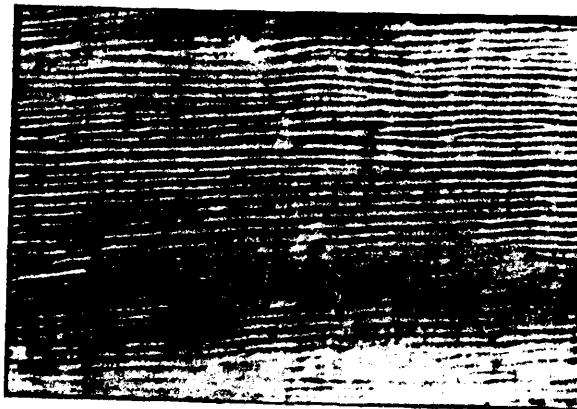
ta una distancia de algunos micrometros, en el sólido polimérico (Fig. 3). Los términos cristalino y amorfo son en realidad exclusivamente aplicables a un sistema bifásico, compuesto de cristales ideales y un estado fundido subenfriado. Sin embargo, en el sólido real no existe una red cristalina perfecta sino que ya se ha indicado que contiene todo tipo de defectos estructurales. Igualmente la componente amorfa no lo es de una manera absoluta puesto que existe información que denota la presencia de una organización de corto alcance (28).

#### 1.2.2. Conformación molecular

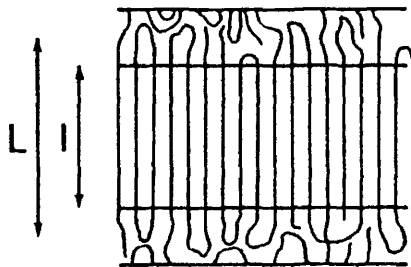
Los enlaces que unen las unidades repetitivas de una cadena molecular son generalmente flexibles, permitiendo un cierto grado de libertad rotacional entre cada dos enlaces consecutivos. Esta libertad rotacional permite asumir a la molécula un cierto número de conformaciones. El término "conformación" se utiliza para designar la forma externa de la molécula, en contraposición con el término "configuración" que describe la estructura interna de la cadena (isotáctica, sindiotáctica, atáctica). Las dos posibles conformaciones límite son:

- a) conformación al azar en ovillo (disolución) (29)
- b) cadena extendida en zig-zag (estado cristalino)

Si se analizan las posibilidades de rotación de un átomo determinado alrededor del ángulo de enlace, se comprueba que existen unas ciertas barreras de energía potencial. La rotación alrededor de un enlace sencillo se ve, en primer lugar, afectada por im-



a.



b.

Fig. 3a. Microfotografía electrónica mostrando la alternancia de zonas cristalinas (más oscuras) y desordenados (A. Keller)

Fig. 3b. Esquema del modelo bifásico indicando el largo espaciado  $L$  y el tamaño de cristal  $l$ .

pedimentos estéricos en el caso de estar uniendo átomos o grupos pesados. Sin embargo, en moléculas libres de impedimentos estéricos, caso del etano,  $C_2H_6$ , también se ha demostrado experimentalmente la existencia de una barrera de energía potencial opuesta a la rotación. Medidas estructurales han demostrado que de todas las conformaciones posibles la alternada exhibe la energía interna más baja. La figura 4 ilustra el valor de la energía en función de la

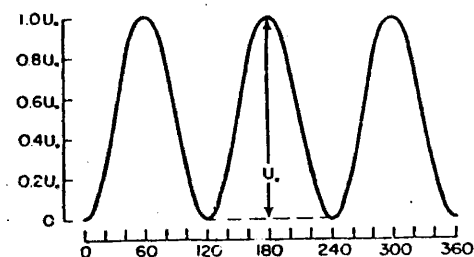


Fig. 4. Energía potencial rotacional del etano  $C_2H_6$  en función del ángulo de rotación.

rotación alrededor del enlace C-C para el etano. La conformación alternada se encuentra en un potencial de energía de 12 KJ/mol. El mínimo de energía para átomos de carbonos situados a  $180^\circ$  corresponde a la conformación "trans". Los otros dos potenciales corresponden a conformaciones también estables que se determinan "gauche<sup>+</sup>" y "gauche<sup>-</sup>". Las moléculas lineales formadas por átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno en su cadena principal tienen una conformación de mínima energía que corresponde a una cadena extendida con todos los átomos en posición "trans". Hay que hacer notar que la confor-

mación de una molécula está fuertemente condicionada, si existen puentes de hidrógeno tanto intra como intermoleculares, ya que su contribución a la energía potencial total es decisiva (28).

El empaquetamiento de las cadenas moleculares en los cristales responde a las siguientes condiciones en orden de importancia relativa (30):

- 1) La ordenación cristalina debe preservar las distancias y los ángulos covalentes.
- 2) La conformación molecular en el cristal debe satisfacer el principio de enlaces alternantes. Es decir, la conformación de mínima energía interna.
- 3) Las cadenas se tienen que empaquetar lo más eficientemente posible (Postulado de empaquetamiento).
- 4) Los elementos de simetría de la cadena aislada se mantienen en la estructura cristalina siempre que lo permita el postulado de empaquetamiento.

#### 1.2.3. Influencia de defectos constitucionales y conformacionales

Uno de los problemas centrales de la cristalización de polímeros es quizás el de la cristalización de macromoléculas con irregularidades de cadena. Estas irregularidades o defectos de cadena se pueden introducir directamente por copolimerización de distintas unidades químicas, o como consecuencia de procesos de polimerización a altas presiones, en forma de ramificaciones laterales

de la cadena principal. El estado cristalino de un sólido polimérico con una distribución al azar de defectos a lo largo del esqueleto principal se encuentra entre dos alternativas opuestas (Fig. 5)

- a) una exclusión de unidades no cristalizables de los cristales
- b) una inclusión de unidades no cristalizables en los cristales formando una solución sólida con las unidades cristalizables produciendo como consecuencia defectos reticulares y distorsiones en el cristal.

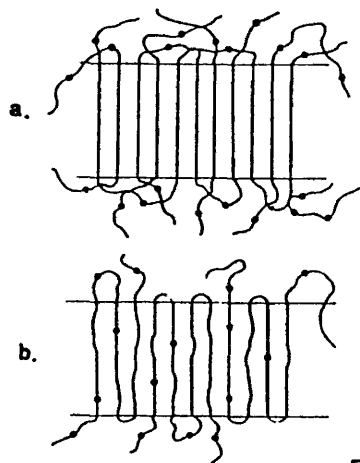


Fig. 5.

Diversas teorías termodinámicas (31,32) apoyan la primera alternativa. Ahora bien, la expansión de la celdilla unidad cristalina en copolímeros de polietileno (PE) favorece claramente el concepto de la penetración de defectos de cadena en la red (33,34). Posteriormente se ha desarrollado un método (35,36), basado en la acomodación de defectos de cadena en el interior de la red mediante formación de defectos isoméricos de cadena (34), que per-

mite la evaluación cuantitativa de la distribución de defectos constitucionales entre las regiones cristalinas y las desordenadas. Para el caso de PE laminar cristalizado del estado fundido el nivel de acomodación en la red depende del tamaño de los defectos. Si estos son voluminosos, tales como grupos butilo o mayores, se ha demostrado que la mayoría de los defectos quedan excluidos de la red cristalina, situándose en la superficie de los cristales y en las fronteras de grano laterales. Esto provoca una disminución gradual del espesor de las laminillas cristalinas, así como un aumento del espesor del material desordenado en la superficie de los cristales (Fig. 6).

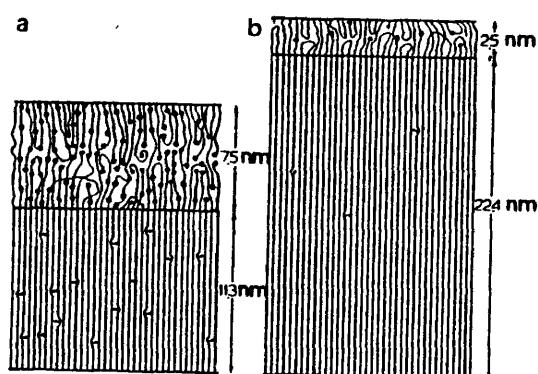


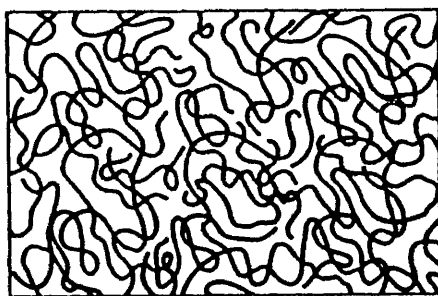
Fig. 6. Representación esquemática ilustrando la disminución del espesor de la estructura laminar y el aumento de la región interlaminar desordenada al incrementar la concentración de defectos de cadena de 0.2 a 2.5%. (Baltá, Martínez Salazar).

#### 1.2.4. Microestructura de polímeros amorfos

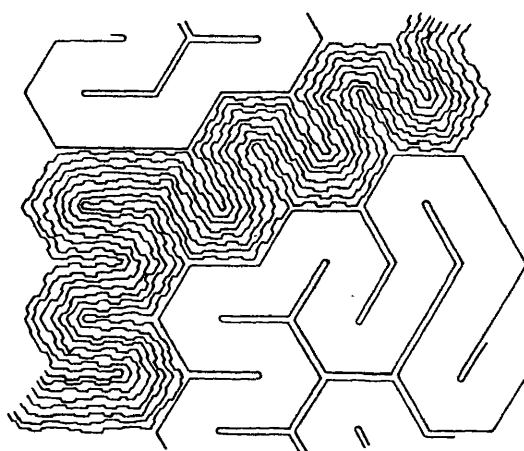
El problema sobre la existencia de orden local y "estructura" en el estado líquido o amorfo de polímeros ha sido objeto de enorme atención en los últimos años. Se han propuesto diversos modelos para representar dicho estado, cuyos extremos pueden ser: 1) El modelo de ovillos (29), donde el material se supone homogéneo en cuanto a estructura y donde la conformación estadística de una molécula es la misma a la de la molécula no perturbada en disolución y 2) Los varios modelos de manojos de segmentos moleculares (37-39) que suponen la presencia de dominios con una disposición de las macromoléculas similar a la de un cristal líquido de tipo nemático. (Fig. 7).

Los resultados experimentales arrojan conclusiones dispares. Por un lado, se ha sugerido la existencia de orden por medio del análisis de Fourier de diagramas de difracción de rayos X y de electrones o por la comparación de la función de intensidad experimental y la función teórica obtenida a partir de un modelo determinado. Otro método más directo se ha basado en la observación de materiales amorfos por medio de microscopía electrónica, detectándose en varios casos estructuras nodulares de una decena de nanómetros de tamaño límite, en cuyo seno existe un empaquetamiento de cadenas de tipo de un cristal líquido. Por el lado opuesto, se han aportado datos que apoyan la ausencia de morfología ordenada, en especial a partir de medidas de anisotropía óptica y difracción de neutrones en polímeros amorfos deuterados. La cuestión necesita, pues, de nuevos aportes experimentales.





a.



b.

Fig. 7. Modelo de ovillos (a) y modelo de manojos de segmentos moleculares de Pechhold (b) para el estado fundido amorfo de un polímero.

### 1.3. DIAMAGNETISMO DE MACROMOLECULAS Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Si bien las investigaciones del diamagnetismo de sólidos poliméricos isotrópicos no son numerosas, el estudio de la anisotropía magnética ha sido ciertamente objeto de especial interés en las investigaciones de fibras y materiales macromoleculares altamente orientados. Los estudios iniciales fueron llevados a cabo por Nilakantan (40) en materiales naturales tales como la celulosa o la lignina. Posteriormente se han publicado diversos trabajos sobre anisotropía de polímeros sintéticos, especialmente de aquellos que por poseer grupos aromáticos a lo largo de la cadena, exhiben una mayor anisotropía. Así mientras el Polietileno, incluso con altos grados de orientación, sólo alcanza anisotropías del orden del 6%, existen polímeros aromáticos cuya anisotropía magnética es superior al 100% (41). A partir de los valores de la anisotropía magnética de moléculas aisladas, ha sido posible deducir la orientación que adoptan dichas moléculas en empaquetamientos cristalinos (40).

Otro punto interesante en relación con el diamagnetismo de polímeros lo constituye el estudio de la cinética de polimerización a partir de las variaciones de susceptibilidad específica detectadas (42). Por último se puede citar toda una línea de investigación experimental, basada en la detección de variaciones del diamagnetismo que tienen su origen en efectos intermoleculares. En efecto, numerosos trabajos (22,23) (43-48) han puesto en evidencia la aditividad de las susceptibilidades diamagnéticas atómicas en compuestos orgánicos con largas cadenas moleculares. La susceptibi

lidad molecular,  $\chi_M$ , es proporcional en primera aproximación, al número de unidades repetitivas a lo largo de la cadena (expresión [14]). El factor de proporcionalidad magnética  $\chi_p$  de dicha expresión, define una constante que es característica de los diversos estados físicos (22,23,48). Es pues evidente que  $\chi_p$  depende tanto de efectos intra como intermoleculares (22). La aparición de isómeros rotacionales asociados a determinados empaquetamientos moleculares puede también influir en el valor de  $\chi_M$  (23). Por ejemplo el pequeño incremento en  $\chi_p$  detectado en el punto de fusión de parafinas se ha tratado de explicar por medio de la aparición de isómeros rotacionales en las cadenas moleculares (48). Hasta la presente fecha no se ha realizado ninguna investigación sistemática sobre la dependencia de los efectos conformacionales en el diamagnetismo molecular.

Uno de los objetivos de la presente Tesis es extender los anteriores estudios al caso de dos series modelo de cristales constituidos por cadenas moleculares de corta longitud (<10 nm), las cuales se espera que presenten conformaciones diferentes en el estado sólido. En este trabajo se propone investigar si cambios específicos en la conformación molecular, condicionados por la creación de un entramado de puentes de hidrógeno llegan a afectar sustancialmente los valores de la susceptibilidad diamagnética de cristales de cadenas moleculares. Los aspectos principales de esta investigación son: a) realizar un análisis estructural detallado fundamentalmente mediante difracción de rayos X y utilizando como técnicas auxiliares la espectroscopía infrarroja, la calorimetría diferencial y medidas de densidad macroscópica y b) estudio de la susceptibili-

dad diamagnética con objeto de distinguir entre las contribuciones diamagnéticas de distintos tramos de la cadena molecular.

El estudio diamagnético de modelos moleculares representa un primer paso hacia el entendimiento de las propiedades de moléculas lineales más complejas, tales como es el caso de polímeros sintéticos. En este sentido, se ha escogido el polietileno, como sistema modelo debido a su sencillez estructural. Existen varios trabajos previos (22,23,49) en donde se han iniciado medidas de susceptibilidad específica de PE. Sin embargo, hay que destacar que en este polímero, las diferencias que cabe esperar en los valores de susceptibilidad magnética, en base a variaciones microestructurales producidas por la influencia de defectos o por distintos tratamientos físicos, son mínimas. Los sistemas experimentales empleados hasta la fecha no han permitido ofrecer una fiabilidad sobre los resultados obtenidos. Con la instalación de medida de susceptibilidad magnética de gran sensibilidad de que se ha dispuesto ( $\Delta\chi/\chi \sim 10^{-3}$ ) se pretende explorar la influencia que factores tales como: las dimensiones de los microcristales, la fracción de material cristalizado y la inclusión de defectos de cadena a lo largo del esqueleto macromolecular, producen sobre la susceptibilidad específica del polímero. Finalmente se intenta abordar el problema de la separación de las distintas contribuciones a la susceptibilidad magnética de las dos fases (cristalina y "amorfa") de la estructura laminar del PE en el estado sólido y en el fundido.

#### REFERENCIAS

1. P. Langevin,  
Ann. de Chim et Phys. 8<sup>a</sup> serie, 5, 70 (1905)
2. P. Curie,  
Ann. de Chim. et Phys. 7<sup>a</sup> serie, 5, 289 (1895)
3. J.H. Van Vleck, "The theory of electric and magnetic susceptibilities", Oxford University Press, Londres (1932)
4. N.J. Cressy y H.F. Hamerka,  
"Theory and applications of Molecular Diamagnetism",  
capítulo 2, Editado por: L.N. Mulay y E.A. Boudreaux,  
John Wiley and Sons, Nueva York (1976)
5. C. Courty,  
J. Phys. Radium, 21, 233 (1960)
6. C. Barter, R.G. Meisenheimer y D.P. Stevenson,  
J. Phys. Chem., 64, 1312 (1960)
7. J. Guy, J. Tillieu y J. Baudet,  
Comp. Rend., 246, 574 (1958)
8. M. Karplus y H.J. Kolker,  
J. Chem. Phys., 38, 1263 (1963)
9. R.M. Stevens y W.N. Lipscomb,  
J. Chem. Phys., 40, 2238 (1964)
10. A. Pacault,  
La Revue Scientifique, 86, 38 (1948)
11. Y.G. Dorfman, "Diamagnetism and the Chemical bond"  
Edward Arnold Publishers, Londres (1965)
12. J.G. Kirkwood,  
Phys. Z., 33, 57 (1931)
13. H.F. Hamerka,  
J. Chem. Phys., 34, 1996 (1961)
14. J.A. Pople,  
J. Chem. Phys., 37, 53 (1962)
15. J. Baudet,  
J. Chim. Phys., 58, 228 (1961)
16. W. Haberditzl, "Magnetochemie"  
Akademie-Verlag, Berlin (1968)
17. A.E. Oxley,  
Phil. Trans. Roy. Soc. London, A214, 109 (1914)

18. F. Bitter,  
Phys. Rev., 33, 389 (1929)
19. B. Cabrera y H. Fahlenbrach,  
Z. Physik, 89, 682 (1934)
20. F.K. Gorski y A.V. Akhromova,  
Chem. Abstr., 61, 157b (1964)
21. F.J. Baltá Calleja,  
Faserforschung und Textiltechnik, Berlin, 11, 731 (1964)
22. F.J. Baltá Calleja, R. Hosemann y W. Wilke,  
Trans. Faraday Soc., 61, 1912 (1965)
23. F.J. Baltá Calleja y J.M. Barrales,  
J. Macromol. Sci. Phys., B6, 387 (1972)
24. G. Natta y P. Corradini,  
Nuovo Cimento, 25, Sup. n°1, 9 (1960)
25. H. Hendus, J. Henstenberg y E. Schuch,  
"Chemie und Technologie der Kunststoffe",  
Vol. 1, cap. 4, 437 (1962)
26. E.W. Fisher y R. Lorentz,  
Kolloid Z., 189, 97 (1963)
27. J.M. Schultz, W.H. Robinson y G.M. Pound,  
J. Polymer Sci., 5A, 511 (1967)
28. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics",  
Vol. 1, Academic Press, Nueva York (1973)
29. P.J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules"  
John Wiley and Sons, Nueva York (1969)
30. A.I. Kitaigorskii, "Molecular Crystals and Molecules",  
Academic Press, Nueva York (1973)
31. P.J. Flory,  
Trans. Faraday Soc., 51, 848 (1955)
32. H.G. Kilian,  
Kolloid Z., 202, 97 (1965)
33. P.R. Swan,  
J. Polymer Sci., 56, 409 (1962)
34. G. Kortleve, C.A.F. Tuinjmán y C.C. Vonk,  
J. Polymer Sci., A2, 123 (1972)
35. F.J. Baltá Calleja, J.C. Gonzalez Ortega y J. Martinez Salazar,  
Polymer, 19, 1094 (1978)

36. J. Martinez Salazar y F.J. Baltá Calleja,  
J. Crystal Growth, 48, 283 (1980)
37. V.A. Kargin,  
J. Polymer Sci., 30, 247 (1958)
38. G.S.Y. Yeh,  
J. Macromol. Sci., B6, 451 (1972)
39. W. Pechhold y S. Blasenbrey,  
Kolloid Z., 241, 955 (1970)
40. P.W. Selwood, "Magnetochemistry",  
Interscience, Nueva York (1956)
41. E.M. Weir y P.W. Selwood,  
J. Am. Chem. Soc., 73, 3484 (1951)
42. J. Farquharson,  
Trans. Faraday Soc., 32, 219 (1936)
43. S. Broersma,  
J. Chem. Phys., 17, 873 (1949)
44. V.G.G. Trew,  
Trans. Faraday Soc., 49, 604 (1953)
45. W.R. Angus, G.I.W. Llewelyn y G. Scott,  
Trans Faraday Soc., 55, 887 (1959)
46. E.W. Abel y R.P. Bush,  
Trans. Faraday Soc., 59, 630 (1963)
47. O. Phaovibul, J. Loboda-Cacković, R. Hosemann y F.J. Baltá  
Calleja, J. Polym. Sci. Polymer Physics Ed. 11, 2273 (1973)
48. F.J. Baltá Calleja, K.D. Berling, H. Cacković, R. Hosemann y  
J. Loboda-Cacković, J. Macromol. Sci. Phys. B12, 383 (1976)
49. F.J. Baltá Calleja,  
An. Real Soc. Esp. Fis. Quim., A62, 137 (1966)

## 2. TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES



## 2.1. MUESTRAS INVESTIGADAS

En la primera parte de la presente memoria se han investigado dos series de diamidas alifáticas lineales que fueron obtenidas por el Dr. R.M. Obeso, en el Instituto de Plásticos del CSIC. El método de obtención viene descrito en las referencias (1,2) y en esencia consiste en una reacción exotérmica de condensación entre una amina y un ácido dicarboxílico, obteniéndose por deshidratación térmica la diamida correspondiente. El producto purificado final, en polvo, se consigue por medio de cristalizaciones sucesivas a partir de disoluciones en etanol. La Tabla I recoge de forma resumida las series de diamidas investigadas, junto con la denominación empleada para su identificación.

En la segunda parte de esta tesis se investigaron una serie de muestras de polietileno (PE) en forma de materiales comerciales, suministrados por las casas Eastman-Kodak, Farbwerke-Hoechst y Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF), y además una muestra de PE lineal preparada por la casa Société Nationale de Pétroles d'Aquitaine con un grado de polidispersidad cercano a la unidad ( $P=1.12$ )

La Tabla II muestra los pesos moleculares promedio, determinados por el Prof. Bodor en el Polymer Research Institute de Budapest mediante cromatografía de geles (3). Las cuatro primeras muestras pueden ser consideradas como de alto peso molecular ( $>10^4$ ), mientras que el resto son materiales de peso molecular medio y bajo. Otra forma de caracterizar las muestras de PE es teniendo en cuenta la concentración de defectos moleculares estadísticamente distribuidos a lo largo de las cadenas poliméricas.

TABLA I

Fórmula general:  $R'-\text{HNOC}-R-\text{CONH}-R'$  ;  $R'=\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-$

Denominación usada

Serie DA: Diamidas                      DA-n              n=0,1,2,3,4.

$R = -(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2)_n-$

---

Serie CDA: Cetodiamidas              CDA-n              n=1,2,3,4.

$R = -(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$

TABLA II

nombre comercial	denominación	peso molecular promedio	
		$\overline{M}_n \times 10^3$	$\overline{M}_w \times 10^3$
Lupolen 6011-L	1	11.0	158.5
Lupolen KR-1051	2	—	51.0
Lupolen KR-1032	3	—	53.0
Lupolen 1810-H	4	—	54.0
Macrostan SNPA	5	11.9	13.3
Hoechst PA-130	6	3.0	12.1
Epolene N-12	7	2.1	11.6
BASF Awachs-400	8	2.6	9.6
Epolene C-12	9	4.0	11.0

La Tabla III resume los datos de la concentración de defectos de las muestras que han sido tomados de un trabajo realizado en este laboratorio (4), mediante espectroscopía infrarroja. En la Tabla III se especifica el contenido de grupos metilo e insaturaciones de las cadenas. También se define el parámetro  $\epsilon$ , que es la concentración total de defectos referida a cien grupos  $\text{CH}_2$ , y que considera a los anteriores de forma global, como defectos estructurales que tienden a dificultar la capacidad de cristalización del sistema.

TABLA III

Muestra	$\text{CH}_3/100 \text{ C}$	$\text{C} = \text{C}/100 \text{ C}$	$\epsilon/100 \text{ C}$
1	0.17	0.00	0.17
2	1.75	0.01	1.76
3	2.50	0.03	2.53
4	3.00	0.04	3.04
5	0.20	0.09	0.29
6	1.54	0.27	1.81
7	2.41	0.22	2.63
8	3.06	0.43	3.49
9	6.72	0.18	6.90

## 2.2. MEDIDAS ESTATICAS DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

### 2.2.1. Método de Faraday

Los métodos clásicos de medida de susceptibilidades magnéticas (Faraday, Quincke, Gouy (5,6) y Rankine (7)) se basan en el cálculo experimental de la fuerza que un campo magnético no uniforme ejerce sobre una muestra isotrópica situada en su interior. Posteriormente se han desarrollado otras técnicas basadas en métodos inductivos (8) o en resonancia nuclear (9). A pesar de que el método diferencial de Faraday sea cronológicamente uno de los primeros, dicho método y sus más recientes modificaciones (10,11,12,13) si siguen siendo de gran competitividad cuando se trata de caracterizar materiales cuyo comportamiento es débilmente magnético. Además el hecho de que este método requiera un volumen de muestra relativamente pequeño ( $< 100 \text{ mm}^3$ ) favorece el control de la temperatura y asegura su total inclusión en un campo magnético saturante. Además para las muestras sólidas con este método se minimizan los posibles errores debidos a un deficiente empaquetamiento. Una ventaja adicional del método de Faraday es la posibilidad de detectar y eliminar la posible influencia de impurezas ferromagnéticas.

El fundamento del método de Faraday se basa en la medida de la variación aparente de peso que experimenta una muestra isotrópica al hacer actuar sobre ella un campo magnético con una zona de gradiente constante. La fuerza elemental,  $d\vec{F}$ , que se crea sobre un momento magnético diferencial,  $d\vec{m}$  en el seno de un campo de inducción magnética  $\vec{B}$  es:

$$d\vec{F} = (d\vec{m} \text{ grad}) \vec{B} \quad |1|$$

La componente vertical de esta fuerza referida a un sistema de coordenadas trirectangulares es:

$$dF_z = \frac{1}{\mu_0} m \chi_m \left( B_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + B_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \quad |2|$$

En donde,  $m$  = masa de la muestra

$\chi_m$  = susceptibilidad específica de la muestra

$\mu_0$  = permeabilidad del espacio vacío

Las piezas polares del electroimán están diseñadas de tal forma (5) que generan una amplia zona en donde tomando como origen de coordenadas un punto del eje de simetría de las piezas polares y con la orientación de los ejes de coordenadas definida en la Fig. 1:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial B_y^2}{\partial z} &= 2 B_y \frac{\partial B_y}{\partial z} = \text{cte} \\ B_x &\approx 0 \end{aligned} \right\} \quad |3|$$

Por otra parte, por simetría,  $B_z = 0$  a lo largo del eje  $z$ . Teniendo en cuenta las condiciones |3|, si se integra y despeja la susceptibilidad específica de la ec. |2| se obtiene:

$$\chi_m = \mu_0 \frac{F_z}{m} \frac{1}{B_y} \frac{\partial B_y}{\partial z} \quad |4|$$

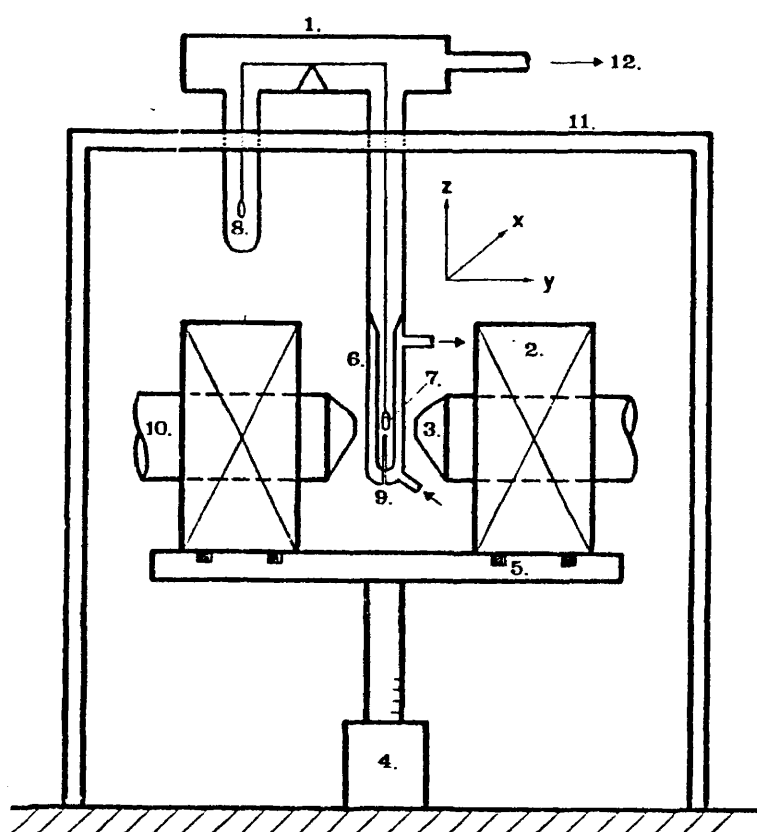


Fig. 1. Esquema del dispositivo experimental:

1. Microbalanza
2. Electroimán
3. Piezas polares de gradiente constante
4. Sistema hidráulico para posicionar el electroimán en el eje z
5. Deslizamiento del electroimán según el eje x
6. Tubo envolvente de doble pared
7. Muestra
8. Contrapeso
9. Sonda de temperatura
10. Tornillo de desplazamiento de las piezas polares a lo largo del eje y
11. Soporte metálico
12. Bomba de vacío

Conocida pues la constante instrumental  $B_y \partial B_y / \partial z$ , si se mide la fuerza vertical  $F_z$  que actúa sobre la muestra al aplicar un campo  $\vec{B}$  por medio de una microbalanza, se puede determinar la susceptibilidad magnética de la misma. Como se verá más adelante para optimizar los resultados es importante, situar siempre las muestras en la misma posición dentro del campo.

#### 2.2.2. Dispositivo experimental

Consta fundamentalmente de los siguientes elementos:

(Fig. 1)

##### a) Microbalanza

Se ha utilizado una microbalanza Sartorius 4411, cuyo diseño se basa en el instrumento descrito por Mauer (16). Esta balanza posee un fiel articulado por medio de una fibra de torsión en la que los cambios aparentes de peso son equilibrados eléctricamente por medio de solenoides adosados a sus brazos. De esta forma la muestra permanece siempre en la misma posición horizontal inicial. La corriente de compensación que recorre los solenoides es proporcional a la variación de masa y convenientemente calibrada expresa su magnitud, de forma digital, en gramos. El mecanismo de la balanza puede ser sometido a vacío ( $\sim 1.5$  Pa) para evitar corrientes de convección en el interior de los tubos envolventes que protegen los hilos de sustentación. La instalación se proyectó de forma que las vibraciones mecánicas se redujeran al mínimo. Para ello se montó en el sótano del edificio, fijando la plataforma soporte de la balanza a un bloque de hormigón de un metro cúbico de volumen dis-

puesto bajo el nivel del suelo. El laboratorio se termostató, de tal manera que la variación de temperatura a lo largo de una serie de medidas no sobrepasara un grado. También se tuvo en cuenta el posible efecto que pudiera producir el campo magnético sobre la balanza. Para evitarlo, se distanció lo más posible ( $\sim 1$  m) la posición de la balanza con respecto al electroimán y se interpuso un blindaje metálico en la base soporte de la balanza que sólo permitiese pasar los tubos envolventes.

La muestra, objeto de medida, se suspende de uno de los brazos de la balanza por medio de un fino hilo de vidrio, de modo que quede entre las piezas polares del electroimán. El otro brazo se utiliza para situar la tara necesaria para conseguir que la diferencia de pesos esté dentro del límite de compensación eléctrica del instrumento. La carga máxima sobre cada brazo es de 0.25 N y la carga máxima compensable eléctricamente es de  $1.5 \times 10^{-4}$  N, con una sensibilidad de  $1 \times 10^{-6}$  N.

#### b) Electroimán

El electroimán que se ha utilizado es un modelo Bruker B-M6 provisto de dos bobinas de 800 espiras de hilo de cobre, con circulación interna refrigerante, que conectadas en paralelo admiten una intensidad máxima de 30 Amperios. La intensidad de corriente es suministrada por una fuente estabilizada de tensión. La variación de intensidad es del orden de:  $\Delta \leq 10^{-5} \times I_0$ , siendo  $I_0$  la intensidad requerida. Las piezas polares son similares a las descritas en la referencia (17) que se basa en un trabajo de Garber et al.



(15). Las piezas polares están diseñadas según un método de analogía eléctrica, para lograr un perfil que genera una zona de gradiente constante de tamaño apreciable. La distancia y la disposición relativa de las piezas polares (a lo largo del eje  $y$ ) se pueden modificar a voluntad. También es posible realizar cualquier desplazamiento del electroimán según las otras dos direcciones perpendiculares al eje  $y$ . Por lo tanto se puede colocar correctamente y con gran precisión ( $< 0.5$  mm) una muestra determinada con relación a la posición del electroimán.

c) Portamuestras y tubos envolventes

Como portamuestras se utilizaron pequeños recipientes cilíndricos de cuarzo de  $\sim 8$  mm de altura y 4 mm de diámetro interno. La elección del material se hizo en base a que el valor de susceptibilidad diamagnética que posee fuera constante en el rango de temperaturas investigado. Un asa fina de cobre permite la suspensión del conjunto a la balanza. En el caso de materiales volátiles hubo que adecuar tapas de vidrio esmerilado que pudieran sellar herméticamente el recipiente. Para poder realizar medidas en vacío la muestra suspendida de la balanza se protege mediante un tubo envolvente de vidrio que conecta el cuerpo de la balanza con la muestra. Los tubos envolventes se rodearon de una malla conductora unida a tierra para evitar que las cargas estáticas pudieran alterar las medidas. Alrededor de la muestra el tubo envolvente es de doble pared, por la que circula un líquido en contacto con un baño termotático. Esto permite regular la temperatura del material entre 25 y  $180^{\circ}\text{C}$ . El control de temperatura se hace por medio de una sonda

provista de un termopar situada en las proximidades del portamuestras. El calibrado se hizo por medio de una serie de muestras patrón, para barra Kofler de gradiente de temperatura, de la casa Reichert, que se hicieron fundir en el portamuestras. La relación entre los puntos de fusión de las muestras patrón  $t_m$  y las temperaturas registradas por la sonda  $t_{sonda}$  está representada en la Fig. 2. La recta de calibrado responde a una expresión:

$$t = 1.0794 t_{sonda} - 3.3066 \quad |5|$$

que tiene un coeficiente de regresión de 0.99983 y en donde  $t$  representa la temperatura de la muestra.

#### d) Elementos de control

Se han utilizado:

- Un Gaussímetro Bell - 615 provisto de sonda Hall, para detectar en cada momento posibles fluctuaciones del campo magnético. En el rango utilizado tiene una sensibilidad de  $1 \times 10^{-3} T$ .
- Un medidor de vacío tipo Pirani, de la casa Edwards.
- Una sonda de temperatura, con lectura digital de decimas de grado.

### 2.2.3. Determinación de las condiciones de trabajo

#### a) Optimización de la separación entre piezas polares:

La distancia,  $d$ , entre las piezas polares determina no

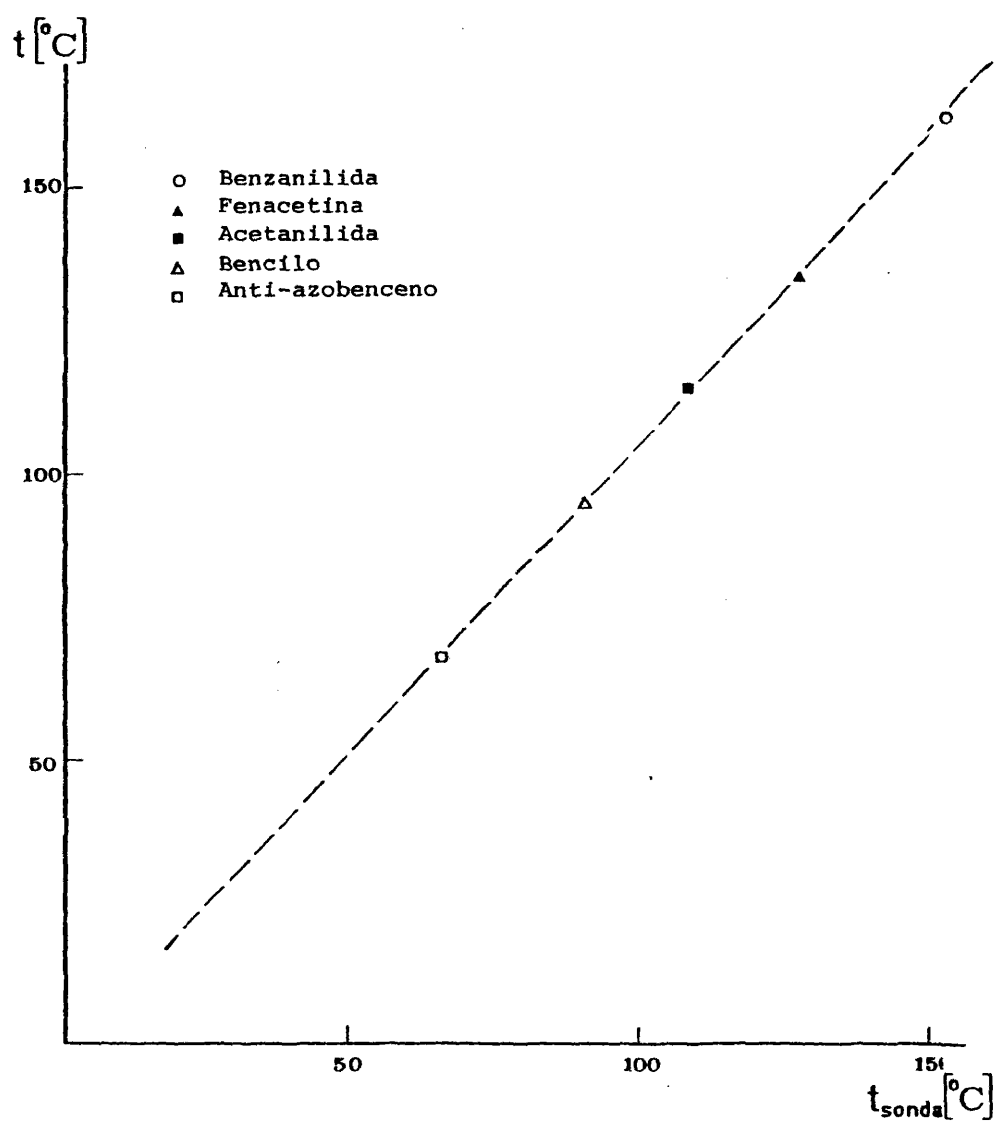


Fig. 2. Recta de calibrado para la corrección de la temperatura leída en la sonda.

sólo la intensidad del campo magnético, sino que también condiciona la forma que toma la función inducción magnética con respecto a la variable  $z$ . Interesa encontrar la distancia idónea para la que  $B_y$   $\partial B_y / \partial z$  sea constante sobre un intervalo amplio del eje  $z$ , al mismo tiempo que mantenga un campo saturante de apreciable magnitud. La zona de gradiente de campo constante está directamente relacionada con la zona en donde se produce la máxima fuerza sobre una muestra. Por lo tanto para determinar la distancia entre piezas polares,  $d$ , más conveniente, se ha investigado la componente vertical de la fuerza inducida sobre una muestra cilíndrica patrón de plata,  $\chi_m(\text{Ag}) = -0.227 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , de 8mm de altura y 4mm de diámetro, a lo largo del eje  $z$  para una intensidad de corriente suministrada al electroimán constante (Fig. 3). La posición de la referencia según los ejes  $x$  e  $y$  se determinó teniendo en cuenta la simetría de las piezas polares. Cada curva representada en la Fig. 3 describe la fuerza que se ejerce sobre el material al variar la posición de su centro de gravedad, según la dirección vertical, para una determinada distancia entre piezas polares. Cuanto menor es la separación entre piezas polares, tanto más intensa es la fuerza ejercida, aunque simultáneamente el perfil de la curva se distorsiona y la zona a en donde la fuerza no varía más allá de un 1%, sobre la fuerza máxima, tiende a disminuir. La distancia mínima,  $d$ , entre piezas polares para la cual toda la muestra se encuentra en el interior de un intervalo de un 1% es de 30mm. Para estas condiciones se ha determinado la posición  $z_G$  según el eje  $z$  del punto medio de la zona de fuerza máxima, en donde se ha de situar el centro de gravedad del cilindro para asegurar su inclusión total en dicha zona.

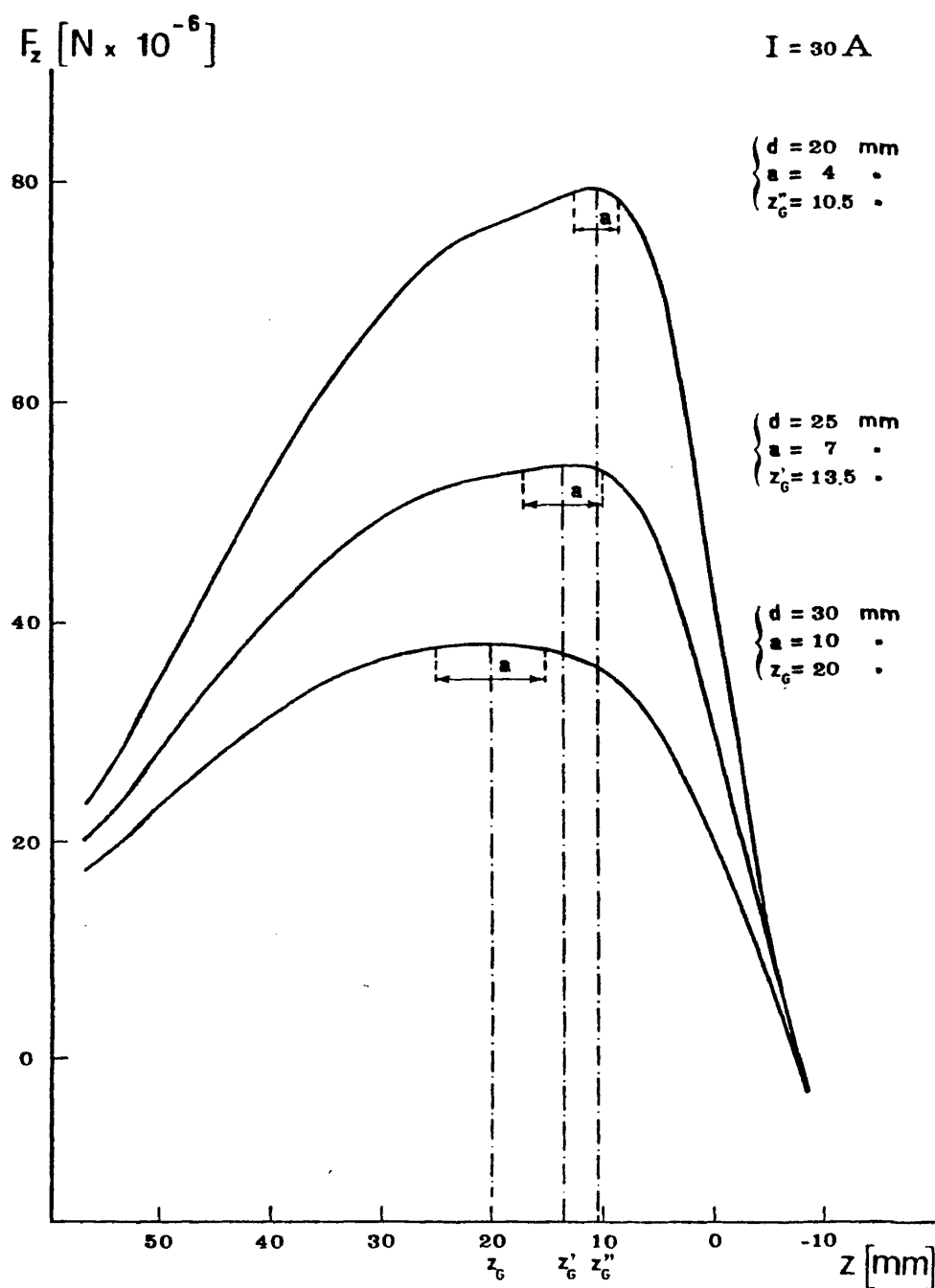


Fig. 3. Variación de la fuerza vertical  $F_z$  en función de la posición del centro de gravedad  $z$  de la muestra patrón, en el eje  $z$ , para distintas distancias  $d$  entre piezas polares.

La figura 4 recoge los perfiles de las fuerzas obtenidos para una distancia entre piezas polares de 30mm suministrando diferentes intensidades de corriente. En este caso la zona de fuerza máxima, a, mantiene prácticamente sus dimensiones y su posición con independencia de la intensidad aplicada al electroimán.

b) Prospección del campo magnético: calibrado absoluto

Una vez fijada la distancia,  $d$ , entre las piezas polares, se investigó la variación de la inducción magnética a lo largo de los tres ejes cartesianos. Para ello se utilizó una sonda Hall situada en la posición correspondiente al centro de gravedad de la muestra y orientada para medir la componente  $B_y$ . La figura 5 representa la variación de  $B_y$  en función de la altura vertical  $z$ , para distintas intensidades. Esta representación indica que la zona, ya determinada, de fuerza corresponde a la zona de pendiente máxima. Dentro de ese intervalo y para cada intensidad, el perfil se puede aproximar a una línea recta cuya pendiente corresponde al doble del valor de la constante instrumental  $B_y \partial B_y / \partial z$ . Así pues, para cada intensidad suministrada se obtiene un valor diferente de la constante. Con estos valores se determinan las susceptibilidades correspondientes a cada intensidad, es decir correspondientes a diferentes intensidades de campos magnéticos, y que a menos que existan impurezas ferromagnéticas tienen que coincidir entre sí. La Tabla IV recoge los valores de la constante  $B_y \partial B_y / \partial z$  obtenidos para cuatro intensidades diferentes.

Las figuras 6 y 7 representan respectivamente la variación de la inducción magnética  $B_y$  a lo largo de las direcciones

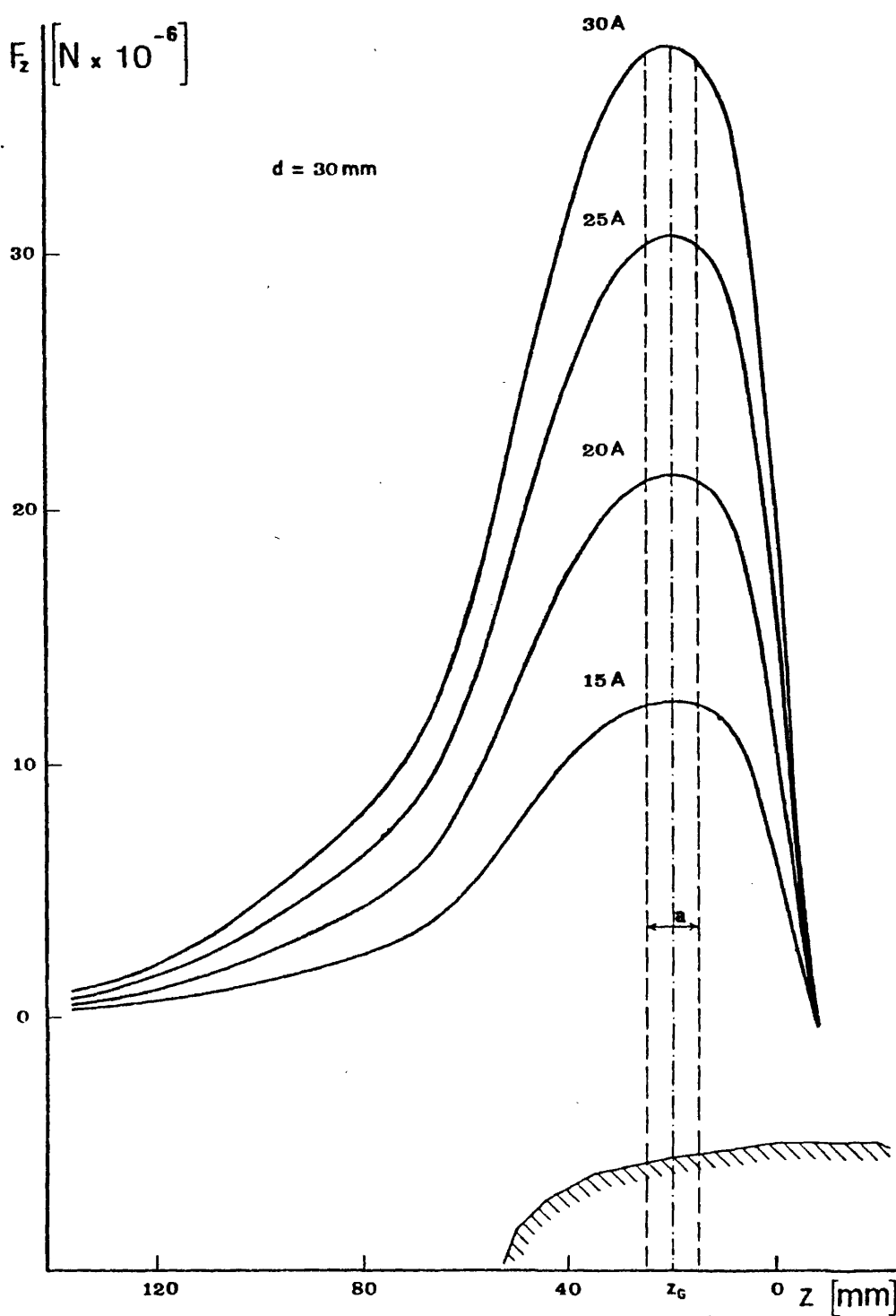


Fig. 4. Variación de la fuerza vertical  $F_z$  en función de la posición del centro de gravedad de la muestra patrón, en el eje  $z$ , para distintas intensidades de corriente. La posición de las piezas polares también está representada.

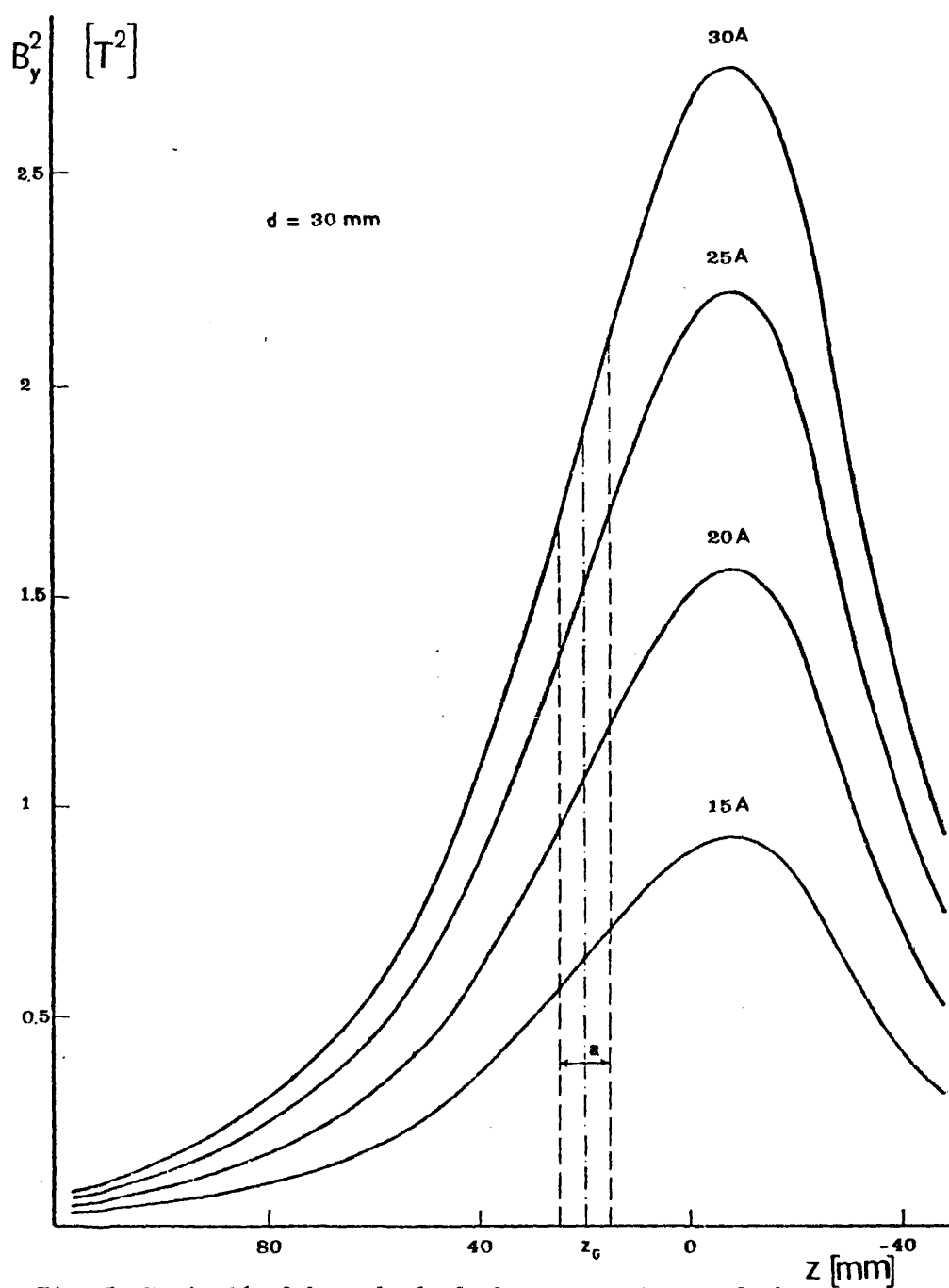


Fig. 5. Variación del cuadrado de la componente  $y$  de la inducción magnética a lo largo del eje vertical  $z$ .



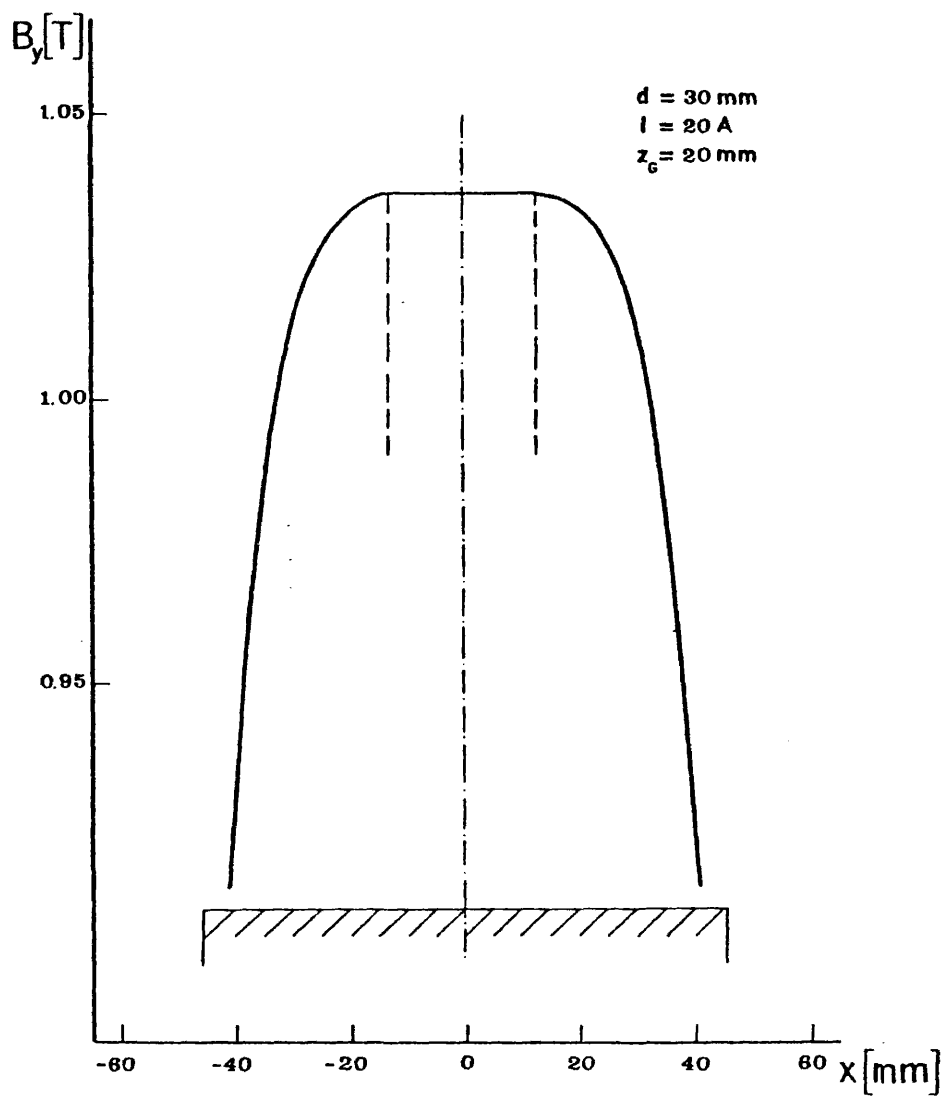


Fig. 6. Variación de la inducción magnética a lo largo del eje x. En la parte inferior está representada una de las piezas polares.

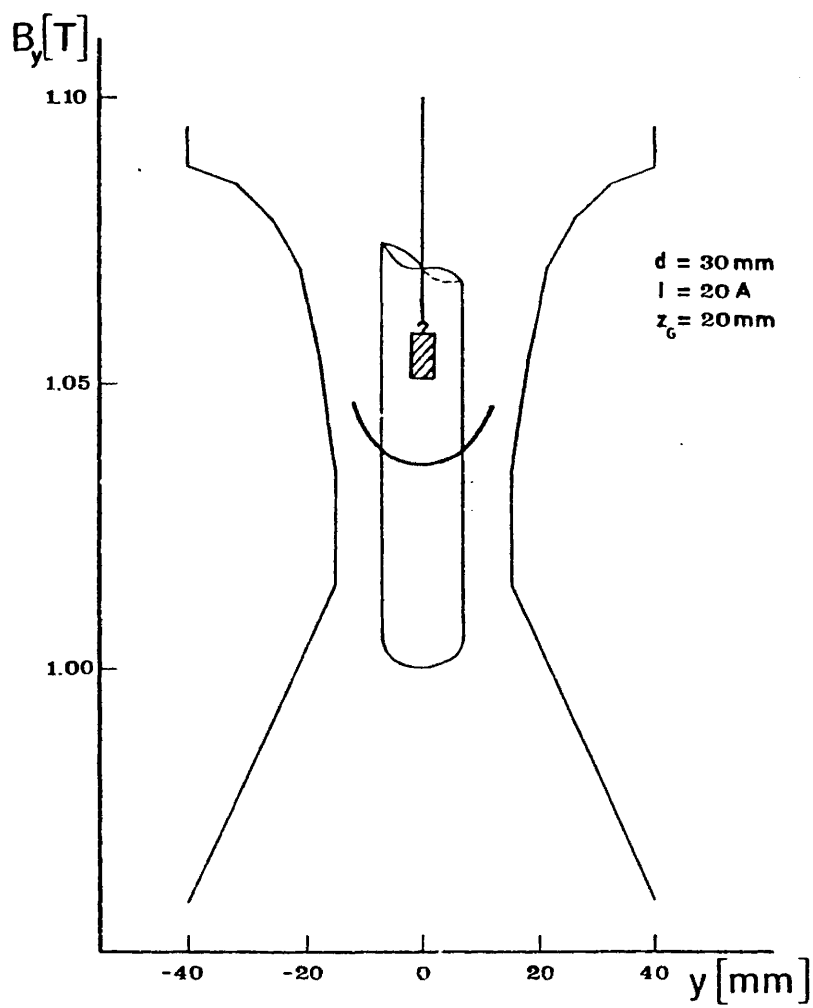


Fig. 7. Variación de la inducción magnética a lo largo del eje  $y$ , junto con la disposición a escala de la muestra, tubo envolvente y piezas polares.

x e y. La variación a lo largo del eje x (Fig. 6) es despreciable en un intervalo de  $\pm 13\text{mm}$  alrededor del eje de simetría de las piezas polares. Fuera de esta zona el campo comienza a disminuir drásticamente.

Según el eje y la variación es más acusada, Sin embargo teniendo en cuenta que la muestra, en el peor de los casos, no puede sobrepasar los límites impuestos por el diámetro interno del tubo envolvente ( $\varnothing = 14\text{mm}$ ), resulta que la variación máxima relativa de  $B_y$  es  $< 1.4 \times 10^{-3}$  en dicho intervalo. La Figura 7, ilustra además de la curva de variación de  $B_y$  con respecto a y, la disposición a escala de la sustancia a investigar, el tubo envolvente y las piezas polares.

TABLA IV

Valor de la constante instrumental,  $B_y \partial B_y / \partial z$   
en  $\text{T}^2 \text{m}^{-1}$ , para distintas intensidades de corriente

	15A	20A	25A	30A
medida absoluta	7.278	12.313	17.501	21.671
medida relativa	7.291	12.323	17.541	21.711

c) Medidas relativas

La forma usual de calibrar un sistema de Faraday es mediante un método relativo, es decir, utilizando una sustancia de

susceptibilidad específica conocida. En la bibliografía (18) se han propuesto diferentes sustancias patrón. Quizás la más utilizada haya sido el agua, que tiene una susceptibilidad  $\chi_m = -0.905 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Sin embargo la presencia de oxígeno disuelto hace que  $\chi_m$  varíe de forma notable. Por ello, en el presente estudio hemos utilizado como sustancia patrón el decano,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , parafina líquida, que había sido previamente investigada en este laboratorio (19). La susceptibilidad específica del decano se fijó en  $-1.058 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Para calibrar el sistema se hacen dos medidas de fuerza: una en blanco sobre el portamuestras  $F_p$  y la otra sobre éste con la referencia  $F_{R+p}$ . Operando en vacío donde no son necesarias correcciones por la influencia del campo magnético sobre el gas circundante, se obtiene:

$$B_y \frac{\partial B_y}{\partial z} = \frac{F_{R+p} - F_p}{m_R} \frac{1}{\chi_R} \quad |6|$$

en donde,  $m_R$  = masa de la referencia

$\chi_R$  = susceptibilidad específica de la misma.

En la Tabla IV se comparan los valores de la constante instrumental obtenidos de forma absoluta y relativa. La discrepancia máxima relativa de valores, obtenida para una misma intensidad, no excede de  $2 \times 10^{-3}$ . Sustituyendo la expresión |6| en la |4| y considerando que la fuerza inducida sobre la sustancia vale  $F_z = F_{S+p} - F_p$ , la expresión de la susceptibilidad específica es:

$$\chi_m = \mu_0 \frac{F_{S+p} - F_p}{m} \frac{m_R}{F_{R+p} - F_p} \chi_R \quad |7|$$

d) Corrección debida a impurezas ferromagnéticas.

La presencia de impurezas de comportamiento ferromagnético, aun en concentraciones pequeñas, puede alterar de forma drámatica los resultados experimentales de susceptibilidad, debido a que su respuesta frente a un campo magnético es aproximadamente entre ocho y diez órdenes de magnitud más intensa que la debida al diamagnetismo molecular. Las impurezas ferromagnéticas pueden aparecer en la sustancia problema o en el portamuestras por muy diversas causas entre las que se puede citar la contaminación por polvo ambiente. El comportamiento de este tipo de impurezas es difícil de precisar puesto que el carácter ferromagnético está íntimamente ligado con el tamaño de la partícula. Sin embargo, su detección es sencilla, basta observar una dependencia de la susceptibilidad magnética con respecto al campo. Honda (20) y Owen (21) estudiaron el problema para el caso de una contaminación pequeña y suponiendo siempre que todas las impurezas han alcanzado su límite de saturación magnética. En este caso se obtiene un valor real de la susceptibilidad de la sustancia

$$\chi_m^\infty = \chi_m^B - v \frac{1}{B} \quad |8|$$

en donde  $v$  es una función de la imanación específica de saturación y de la cantidad de impureza presente. Vogt (22), por su parte, adicionalmente estableció que dicha aproximación sólo era válida para el método de Faraday, planteando serias dudas sobre su aplicabilidad en otras técnicas.

En la práctica, el empleo de un electroimán permite generar diferentes valores de inducción magnética, con lo que se puede comprobar la posible dependencia de la susceptibilidad con el campo magnético. Caso de existir impurezas ferromagnéticas, se puede corregir representando los valores de  $\chi_m^B$  frente al valor inverso de la inducción magnética y extrapolando la recta hasta campo infinito obteniéndose así el valor de  $\chi_m^\infty$ . En realidad la extrapolación correcta (23) no corresponde a una gráfica de la inversa de la inducción magnética medida en el centro de gravedad de la muestra, sino que debe hacerse para  $1/(B_{Y\max} + B_{Y\min}) + 0$ ; siendo  $B_{Y\max}$  y  $B_{Y\min}$  los valores de la inducción correspondientes a los extremos de la muestra.

Es decir: 
$$\chi_m^B = \chi_m^\infty + v \frac{2}{B_{Y\max} + B_{Y\min}} \quad |9|$$

Sin embargo, puesto que las dimensiones de la sustancia que se mide, utilizando el método de Faraday, son pequeñas, en éste se puede admitir la aproximación  $2/(B_{Y\max} + B_{Y\min}) \approx 1/B_{YG}$  (Fig. 8), donde  $B_{YG}$  es la inducción magnética medida en el centro de gravedad.

De los datos de la Figura 8, se ha calculado la diferencia,  $\Delta\chi_m^\infty$ , entre los valores obtenidos mediante las dos extrapolaciones |8| y |9|. Esta diferencia es igual a:

$$\Delta\chi_m^\infty = 5.8 \times 10^{-3} \text{ v } (\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}) \quad |10|$$

valor que resulta ser despreciable para todos los datos experimental

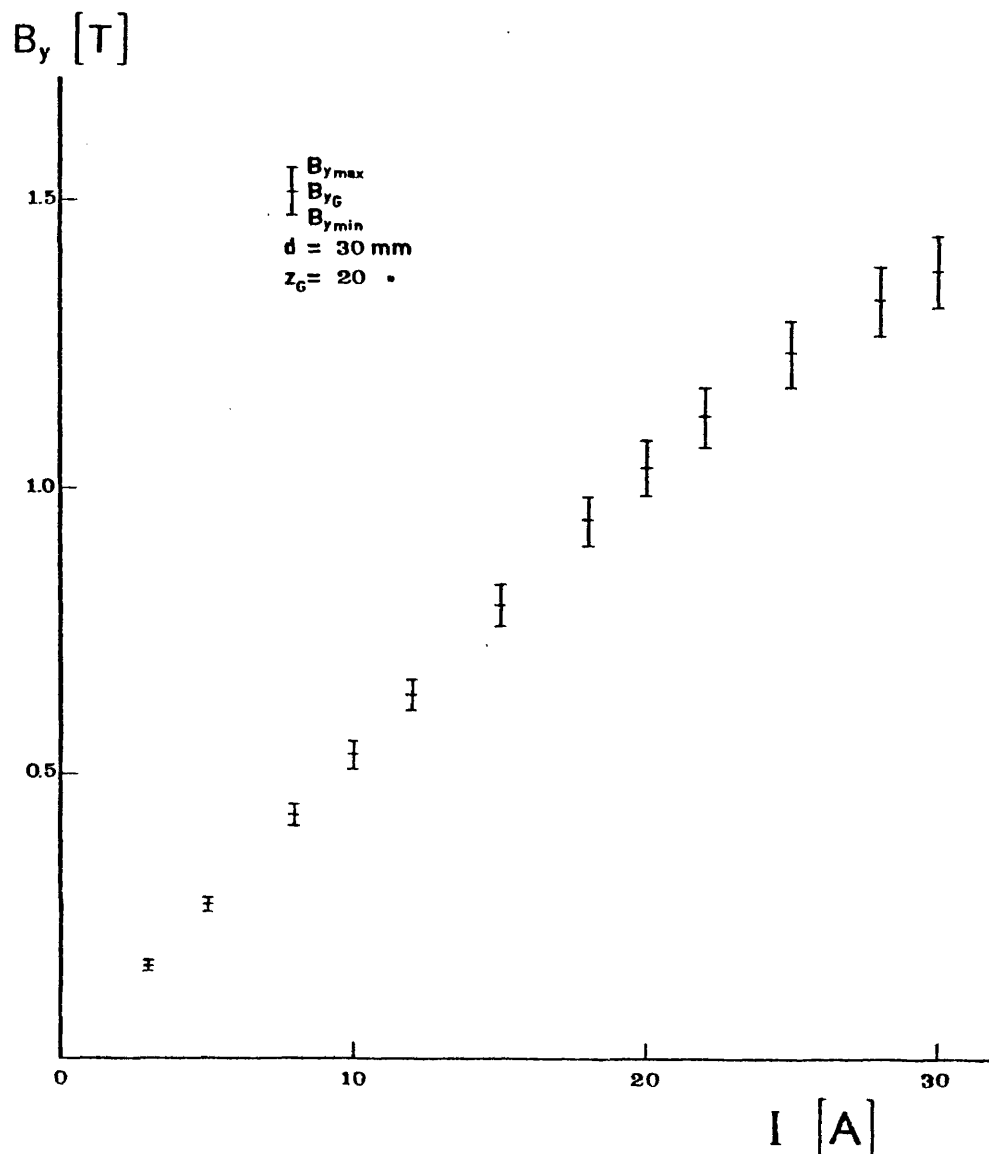


Fig. 8. Variación de la inducción magnética, en función de la intensidad suministrada al electroimán. Los extremos de las barras representan los valores máximos y mínimos medidos en los extremos de la muestra y el punto medio representa el valor correspondiente al centro de gravedad.

les de  $\nu$  encontrados en este trabajo. ( $\nu < 5 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ T}$ ). [11]

Se ha adoptado el criterio (24) de efectuar repetidas medidas para dos campos diferentes, correspondientes a 20 y 30 A de intensidad en vez de hacer medidas individuales a varias intensidades. De esta manera el valor de la susceptibilidad viene definida por:

$$\chi_m^\infty = \chi_m^{20A} - \nu \frac{1}{B_Y^{20A}} \quad |12|$$

siendo

$$\nu = \frac{\chi_m^{30A} - \chi_m^{20A}}{1/B_Y^{20A} - 1/B_Y^{30A}} \quad |13|$$

#### e) Preparación de muestras

Las diamidas, en forma de polvo, se empaquetaron en el interior de los portamuestras ya descritos, compactando cuidadosamente el contenido utilizando una varilla de vidrio hasta alcanzar una altura de 8mm. Las muestras de PE fueron cristalizadas a partir del estado fundido (10 min a 165°C) en moldes cilíndricos de 4mm de diámetro interno. El fundido se sometió a una atmósfera de vacío para eliminar las burbujas de aire ocluidas en su interior e inmediatamente se introdujo en un baño termostático a una temperatura  $t_c = 40^\circ\text{C}$ . El intervalo de subenfriamiento para toda la serie,  $\Delta t = t_m - t_c$ , es pues superior a 50°C, con lo que se puede afirmar que la cristalización fué instantánea (25). Las muestras en estado sólido, fueron cortadas a la altura requerida. La masa  $m$  se



determinó directamente con la microbalanza, por diferencia de pesos con el portamuestras vacío.

#### 2.2.4. Errores de Medida

Uno de los fines importantes en relación con el desarrollo del presente trabajo es el intento de la detección de diferencias de susceptibilidad diamagnética muy pequeñas. Es absolutamente indispensable, por tanto, aquilatar con gran cuidado el límite de error experimental para poder extraer conclusiones válidas de los resultados.

Los errores inherentes al cálculo de la constante instrumental y la corrección de impurezas ferromagnéticas ya se han discutido de forma general. Dichos errores pueden dar lugar a una traslación del valor absoluto de la susceptibilidad, aunque no afecten a las diferencias relativas. Como el fin prioritario es medir precisamente diferencias de susceptibilidad, una vez establecidos los criterios anteriores se considerarán fijos para todas las medidas. Se ha comprobado, sin embargo, que los valores absolutos se corresponden con valores obtenidos por el mismo sistema en otros laboratorios. Para lo cual se ha medido una serie de ácidos dicarboxílicos sólidos pudiendo compararse en la Tabla V que sus valores absolutos no difieren en más de un 0.5% de los valores obtenidos anteriormente (26).

TABLA V

Valores de susceptibilidad específica,  $\chi_m \times 10^6$   
( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), para la serie  $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ .

n	2	4	5	6	8	10
Este trabajo	0.623	0.704	0.726	0.754	0.792	0.815
Ref. 23	0.623	—	0.725	0.755	0.793	0.819

Tomando pues como exacta la constante instrumental, podemos determinar a partir de la expresión [7], la precisión de una medida:

$$\frac{\Delta \chi_m}{\chi_m} = \frac{\Delta F_{s+p} + \Delta F_p}{F_{s+p} - F_p} + \frac{\Delta_m}{m} \quad [14]$$

De la que se puede estimar que:

$$\frac{\Delta \chi_m}{\chi_m} \approx 2 \times 10^{-3} \quad [15]$$

A continuación se van a analizar otras posibles causas de introducción de errores sistemáticos instrumentales:

a) Velocidad de aplicación del campo magnético

Una aplicación demasiado rápida de la intensidad de corriente a las bobinas del electroimán, produce corrientes parási-

tas que dan lugar a campos magnéticos no uniformes en el tiempo (27). La Figura 9 ilustra la variación de fuerza experimentada en la muestra patrón de plata en función del tiempo necesario para alcanzar una intensidad de 20 A. La fuerza resultante disminuye rápidamente hasta alcanzar un valor estable para un tiempo de 120 s. Aplicando, pues, la intensidad con una velocidad inferior a 10 A/min, se puede descartar esta fuente de errores.

b) Influencia de la posición y tamaño de la muestra

Desplazamientos de la posición óptima

Un desplazamiento  $\Delta z$  del centro de gravedad de una muestra produce variaciones en la fuerza,  $\Delta F_z$ , debidas al término  $B_y \partial B_y / \partial z$  de la expresión [7]. Garber et al. (15), utilizando unas piezas polares semejantes, aunque con distintas dimensiones, evalúan dicha variación en:

$$\left( \frac{\Delta F_z}{F_z} \right)_{x,y} \approx 3 \times 10^{-3} \Delta z \quad |16|$$

Esta recta se ha representado por una línea de trazos en la Figura 10a. Los datos experimentales obtenidos en este trabajo sobre el cilindro patrón de plata son, sin embargo, discordantes. Estos puntos están representados por círculos y se han ajustado mediante una curva cuadrática:

$$\left( \frac{\Delta F_z}{F_z} \right)_{x,y} \approx 4 \times 10^{-4} \Delta z^2 \quad |17|$$

(Línea continua en la figura)

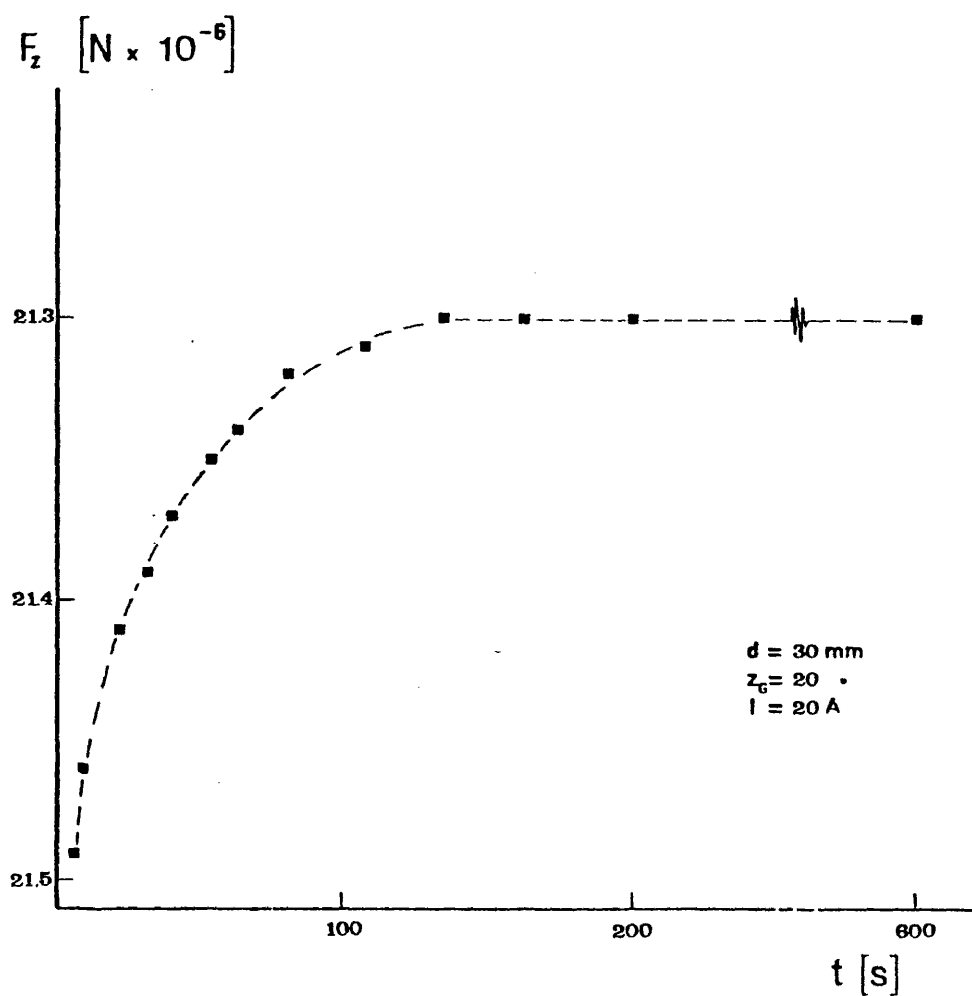


Fig. 9. Representación de la dependencia de la fuerza vertical en función del tiempo  $t$  empleado en aplicar la intensidad de 20 A al electroimán.

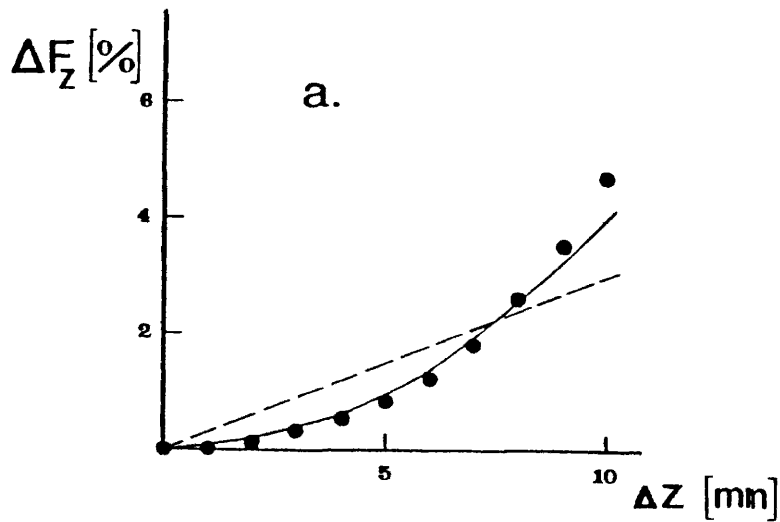


Fig. 10a. Influencia de los desplazamientos verticales  $\Delta z$  sobre la fuerza vertical. La línea de trazos corresponde a la ref. 15. Los círculos representan los puntos experimentales, ajustados mediante la curva continua.

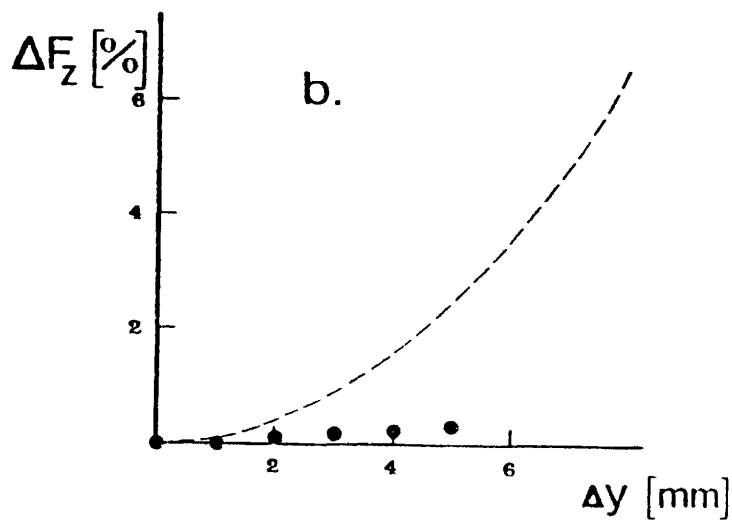


Fig. 10b. Influencia de los desplazamientos  $\Delta y$  sobre la fuerza vertical. La línea de trazos corresponde a la ref. 15. Los círculos representan los datos experimentales.

Los datos experimentales confirman que un desplazamiento de  $\pm 1\text{mm}$ , según la dirección  $z$  no afecta al valor de  $F_z$  al permanecer la muestra de  $8\text{mm}$  dentro de la zona de gradiente constante ( $10\text{ mm}$ ).

La simetría de las piezas polares, según el eje  $x$ , hace que los desplazamientos no afecten de forma sensible a la fuerza vertical. Existe un intervalo de  $\pm 5\text{mm}$  en el que no se detecta variación alguna de fuerza.

Al desplazar el material según el eje  $y$ , la fuerza pasa a depender también del término  $B_z \partial B_z / \partial z$  (ver expresión |2|) puesto que  $B_z$  deja de ser nulo al alejarse del eje de simetría. En este caso se ha comprobado que los puntos experimentales (en círculos) (Fig. 10b) también difieren notablemente de lo establecido en el trabajo de Garber et al. (15). Según estos autores:

$$\left( \frac{\Delta F_z}{F_z} \right)_{x,z} = \frac{f(y) \Delta y^2}{(\partial B_y^2 / \partial z)_{y=0}} \quad |18|$$

en donde

$$f(y) = \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^3 B_y^2}{\partial y^3} + \frac{1}{B_y^2} \frac{\partial B_y^2}{\partial y} \frac{\partial^2 B_y^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2B_y^4} \left( \frac{\partial B_y^2}{\partial y} \right)^3 \right\} \quad |19|$$

llegando a estimar que

$$\left( \frac{\Delta F_z}{F_z} \right)_{x,z} \approx 0.001 \Delta y^2 \quad |20|$$

(línea de trazos en la Figura 10b)

De la aparente discrepancia entre los presentes datos y las predicciones de la ref. (15) cabe pensar, por tanto, que los resultados de un sistema experimental no son necesariamente aplicables a otro. En efecto las dimensiones y distancia entre piezas polares del electroimán y la altura del objeto medido son factores que probablemente juegan un papel muy importante en cuanto al acuerdo obtenido.

#### Tamaño de la muestra

La variación en altura de las muestras, también puede introducir errores en la determinación del valor de la susceptibilidad (28). Es interesante conocer dicho error para aquellos casos en que por disponer de pequeñas cantidades de sustancia, no se puedan llenar totalmente los portamuestras. Para determinar estas variaciones se prepararon 5 cilindros de plata de altura variable. La Tabla VI recoge la variación de la fuerza vertical en función de la altura  $h$  de la muestra, tomando como base (variación nula) la altura patrón de 8 mm. También se ha incluido la variación que experimenta según el eje  $z$  la posición del punto medio  $z_G$  de la zona de fuerza constante. A partir de esta tabla y para una determinada altura  $h$ , se pueden interpolar los valores correspondientes a su posición  $z_G$  y el error cometido en la determinación de la fuerza.

TABLA VI

$h$ (mm)	1.26	2.11	4.05	8.04	9.97
$\Delta F_z$ (%)	+2.2	+1.2	+0.9	0	-0.6
$z_G$ (mm)	17	18.5	19.5	20	20

### Análisis global de la medida de $\chi$

De todo lo anterior se puede concluir que asegurando una constancia en la posición de las muestras de  $\pm 1 \text{ mm}$  en las tres direcciones y una altura de  $8 \pm 0.5 \text{ mm}$ , el error relativo en la determinación de la fuerza vertical que aparece sobre una sustancia, teniendo en cuenta la expresión [15], nunca sobrepasa el 0.5% en cada medida. Ahora bien, repitiendo esa misma medida un número determinado de veces se puede rebajar sensiblemente dicho error relativo para establecerlo en torno al 0.1%. Por tanto dado que el valor de susceptibilidad específico encontrado oscila en torno a  $-10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , se desprende que el error absoluto alcanzable con el sistema experimental que se ha descrito es de aproximadamente  $\Delta\chi = 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Esta sensibilidad ha permitido detectar las pequeñísimas variaciones que experimenta la susceptibilidad de los compuestos con largas cadenas moleculares, al variar su estado de agregación.

### 2.3. DIFRACCION DE RAYOS X

Al hablar de la difracción de los rayos X conviene establecer una diferenciación entre los ángulos de difracción altos y bajos, definidos mediante la ley de Bragg. La difracción a ángulos altos se refiere a fenómenos de scattering debidos a vectores intermoleculares en el polímero condensado (cristalino, semicristalino o amorfo) y corresponden por lo general, a ángulos  $> 5^\circ (2\theta)$ . De hecho una gran cantidad de información sobre el empaquetamiento molecular y las dimensiones de la celdilla unidad de polímeros cristalinos se ha obtenido a partir de la interpretación de diagramas de difracción



a ángulos altos (29). El scattering de radiación a ángulos bajos ofrece por el contrario información sobre espaciados de algunas decenas o incluso algún centenar de las distancias interatómicas poliméricas; es decir  $2\theta < 1^\circ$  (30).

#### 2.3.1. Difracción a ángulos altos (WAXS)

Para la obtención de diagramas de difracción a ángulos altos se han empleado dos métodos diferentes: Una cámara de película plana y un goniómetro vertical.

##### a) Cámara de película plana

En ella se ha obtenido información sobre el grado de orientación de las muestras de diamidas, así como la posibilidad de identificar las reflexiones obtenidas.

Las diamidas se orientaron siguiendo el procedimiento de humedecer en etanol las muestras en polvo e inmediatamente ejercer una presión uniaxial hasta conseguir una película sólida.

La geometría de la cámara está representada en la figura 11. El haz de rayos X atraviesa el filtro de Níquel, Ni, para eliminar radiación  $\beta$ , después de lo cual es colimado por tres colimadores puntuales  $C_1$ ,  $C_2$ , y  $C_3$  para atravesar perpendicularmente la muestra M. El haz primario no difractado es absorbido por una placa interceptora cóncava S de plomo que se ha acoplado inmediatamente delante de la película radiográfica, adhiriéndola a la hoja de papel oscuro que impide el paso de luz visible. La cámara estaba acoplada a un generador Philips PW-1720 de 2.7 kw de potencia,

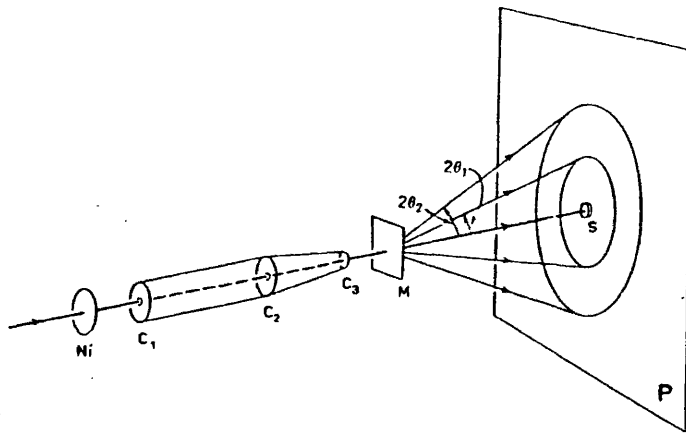


Fig. 11. Geometría de una cámara de película plana (WAXS)

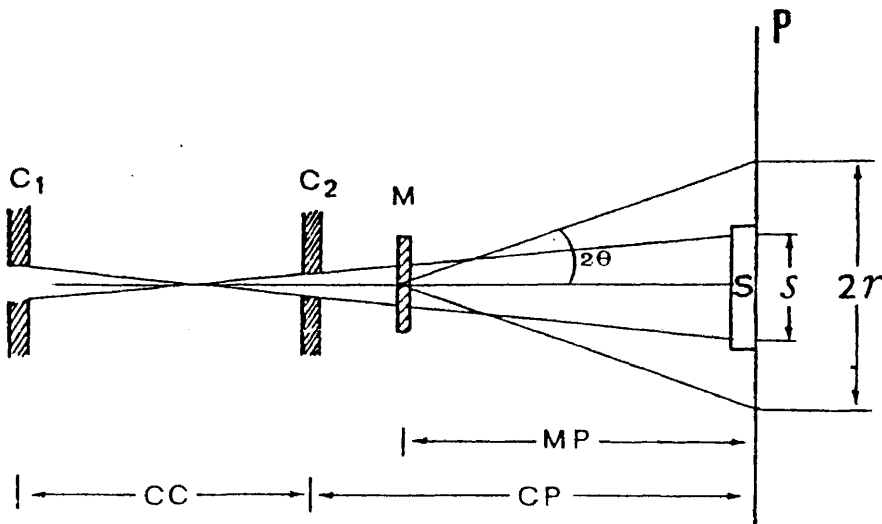


Fig.12. Esquema del sistema de colimación de la cámara Rigaku (SAXS)

y trabajando con unas condiciones de 40 kv y 40 mA. La distancia muestra-película se eligió entre 40 y 100 mm.

b) goniómetro vertical

Para determinar con mayor precisión la posición de los máximos de difracción se utilizó un difractómetro Rigaku de goniómetro vertical con contador proporcional acoplado a un generador también de la casa Rigaku, de ánodo giratorio de cobre y 12 kw de potencia. La monocromatización en  $K\alpha$  fué simulada con filtro de Ni y un analizador de impulsos con discriminación. Se trabajó a 40 kv, 180 mA y 32 voltios para la tensión de polarización. Se emplearon valores de  $1^\circ/0.15 \text{ mm}/1^\circ$  para las rendijas de divergencia, receptora y antiscattering respectivamente. El difractómetro fué cuidadosamente centrado en el ángulo cero y la relación 2:1 puesta a punto mediante la posición de los picos de difracción de Bragg de la moscovita (31). La velocidad del goniómetro se fijó en  $1/2^\circ/\text{min}$  y la constante de tiempo  $\tau = 1$ . La posición de la muestra en el eje del goniómetro fué calibrada mediante una fina capa de silicio, depositada en la superficie de la misma, cuyos espaciados se conocen con gran exactitud (32).

La posición de un máximo de difracción puede ser definida bien por la posición de su centro de gravedad (media de la distribución) o la posición del máximo (moda de distribución). La diferencia entre ambas medidas depende fundamentalmente de las condiciones de registro empleadas (33). En el presente caso el parámetro de asimetría, función de la velocidad del goniómetro y la constante de

tiempo (31), es nulo y la diferencia entre ambas medidas es despreciable.

En el tipo de análisis pretendido no fué necesario considerar correcciones menores a la posición de los máximos tales como: absorción y espesor de la muestra, error de planaridad o divergencia vertical.

#### 2.3.2. Difracción a ángulos bajos (SAXS)

Los sólidos poliméricos, presentan una estructura morfológica bifásica con alternancia de zonas ordenadas y desordenadas de varias decenas de nanómetros. Estas inhomogeneidades coloidales se corresponden con fluctuaciones de la densidad electrónica dentro del sólido. Según la teoría de Debye y Porod (34) dichas fluctuaciones periódicas de densidad dan lugar a un scattering de rayos X observable en la región de ángulos bajos: junto a máximos de Bragg discretos, se halla un scattering continuo superpuesto, que está relacionado con la forma y dimensión del objeto (35). Existen diversas técnicas de difracción de rayos X a ángulos bajos, que se diferencian en cuanto a los métodos de colimación del haz de rayos X. Así, se pueden utilizar: rendijas (36), colimadores puntuales (37), cámara de Kratky (38), focalización por reflexión (39) o focalización por difracción (40). En este trabajo se ha utilizado una cámara de difracción de colimación puntual de la casa Rigaku acoplada al generador Rigaku de alta potencia. La figura 12 representa esquemáticamente el principio de colimación puntual de la cámara:  $C_1$  y  $C_2$  son los colimadores puntuales de 0.3 y 0.2 mm, S es la placa in-

terceptora del haz ( $\phi = 1.5$  mm), P la película fotográfica y r el radio de un anillo de difracción. El diametro del haz primario viene dado por:

$$S = C_2 + \frac{CP}{CC} (C_1 + C_2) \quad |21|$$

y el poder máximo de resolución de la cámara está limitado por dicha anchura del haz primario:

$$d \approx \frac{2\lambda.MP}{S} \quad |22|$$

siendo  $\lambda = 0.15418$  nm la longitud de onda correspondiente al ánodo de cobre utilizado y MP la distancia muestra-película.

Para los valores de  $CC = 350$  mm,  $CP = 410$  mm y  $MP = 400$  mm se obtiene un valor máximo teórico de resolución de 160 nm, valor que no se llega a alcanzar por el efecto de manchado ("spill over") del propio haz primario (39).

Las muestras de PE se cristalizaron de la forma descrita en el párrafo 2.2.3.e, en moldes cuyo espesor fué de 2 mm. El tiempo de exposición a los rayos X osciló entre 4 horas y 12 horas, para una potencia de 7.2 kw (180 mA/40 kv). El recorrido del haz desde la muestra hasta la película se hizo a través de un tanque de vacío para evitar el ennegrecimiento innecesario de la película por el scattering de rayos X con las partículas de aire. Los difractogramas fueron registrados en películas Kodirex de la casa Kodak, que fueron posteriormente fotometrados con un microdensitómetro Joyce-

Loebl MKIII, utilizando las cuñas F-960, D-951 y A-784 de densidades ópticas 2.34, 1.67 y 0.90 respectivamente. El brazo de ampliación empleado fué de  $D = 20$ .

En la figura 13 se representa el diagrama de difracción registrado en la placa fotográfica y el perfil densitométrico correspondiente para una de las muestras de PE estudiadas.

La posición en grados ( $\theta$ ) de una reflexión viene dada por:

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \frac{r/D}{MP} \quad |23|$$

siendo  $r$  la posición del máximo en el registro densitométrico ( $\Delta r = 1 \text{ mm}$ ). La distancia muestra-film  $MP$ , fué calibrada mediante una muestra patrón de parafina  $C_{36}H_{74}$  obteniéndose  $\Delta MP = 0.5 \text{ mm}$ . El error en el espaciado  $d$  viene dado por:

$$\Delta d \approx \frac{d}{2\theta} \frac{r\Delta MP + MP\Delta r}{MP^2} \quad |24|$$

## 2.4. MEDIDA DE DENSIDADES MACROSCOPICAS

### 2.4.1. Columna de gradiente de densidades

Es una técnica de gran sencillez que permite la evaluación de un gran número de datos simultáneamente con lo que se minimiza el error debido a cambios de temperatura de una medida a otra. El método, en esencia, consiste en la obtención de un gradiente lineal de densidades utilizando dos líquidos miscibles, cuyas densidades

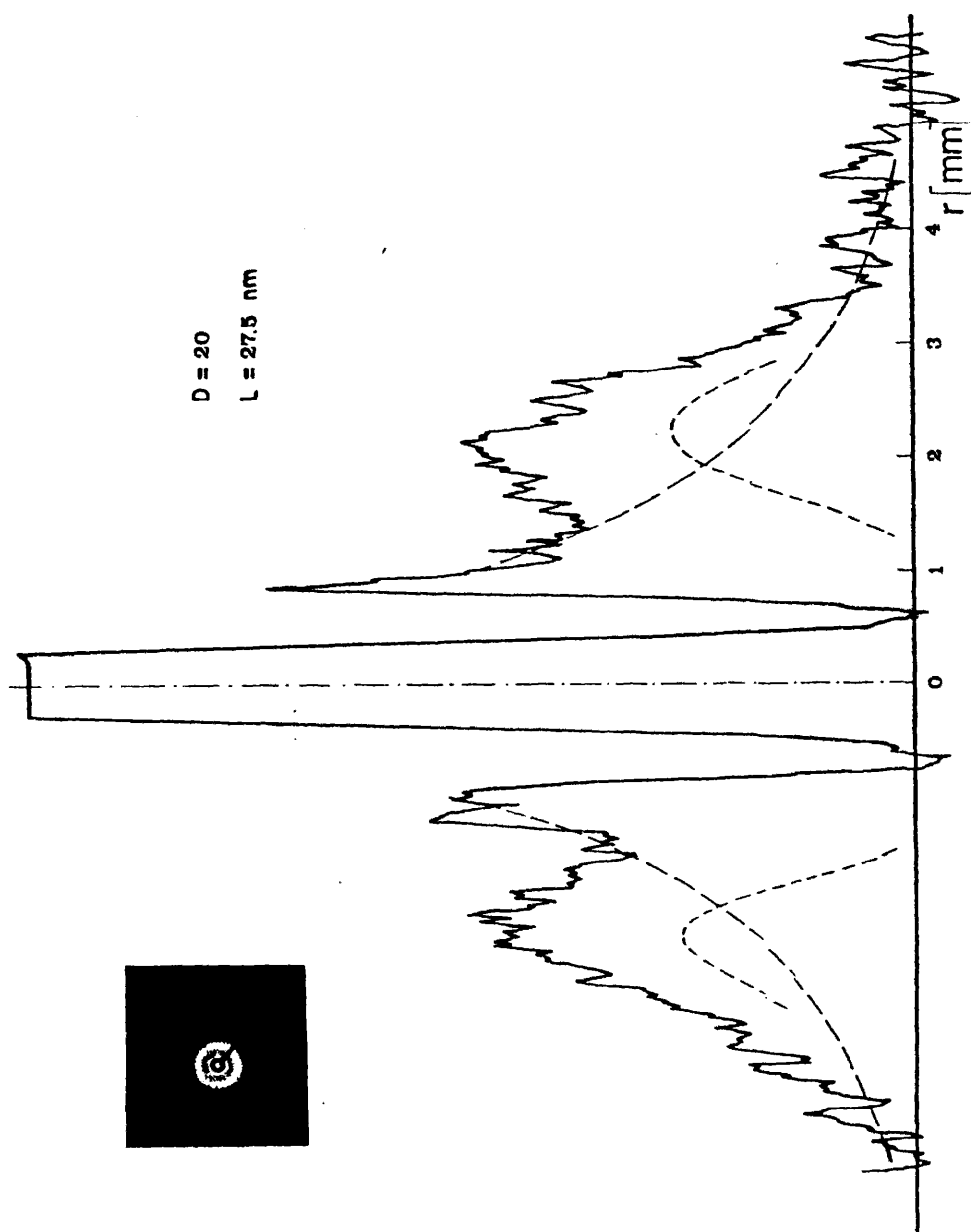


Fig. 13. Placa fotográfica y perfil densitométrico correspondiente, para una de las muestras de PE estudiadas.

sean respectivamente mayor y menor que los valores de densidad de las muestras que se desean medir. En la práctica, el gradiente se consigue llenando la columna, por su base, a través de un tubo capilar con una solución de densidad continua y uniformemente creciente entre los valores extremos de densidad. Normalmente, el gradiente cubre un rango de densidad menor de  $100 \text{ kg m}^{-3}$  a lo largo de la columna de 0.7 m de altura, por lo que en teoría se puede llegar a alcanzar una precisión de  $0.1 \text{ kg m}^{-3}$ .

La mayor dificultad de esta técnica reside en la adecuada elección de los disolventes. En el caso de las muestras de diamidas hubo que recurrir a otro método (párrafo 2.4.2.) por ser dichos compuestos solubles en la gran mayoría de disolventes orgánicos. Para PE se tomó como orientación los estudios de Blackadder et al. (41) los cuales indican que la precisión en las medidas es función de la proximidad del poder de mojado de ambos disolventes y de que la superficie específica de las muestras sea pequeña.

En este trabajo se ha utilizado una columna Tecam a temperatura ambiente, empleando como disolventes: un 60% en volumen de tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) de densidad 867 y el resto, dioxano ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) de densidad  $1034 \text{ kg m}^{-3}$ . El calibrado de la columna se hizo por medio de cinco bolas patrón, de densidad conocida, con las que se definió la expresión correspondiente al gradiente de densidad lineal (Fig. 14):

$$\rho = 82.7 - 2.1 h \quad |25|$$

que tiene un coeficiente de regresión  $R = 0.9984$  y en donde  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) es la densidad macroscópica y  $h$  (cm) es la posición de



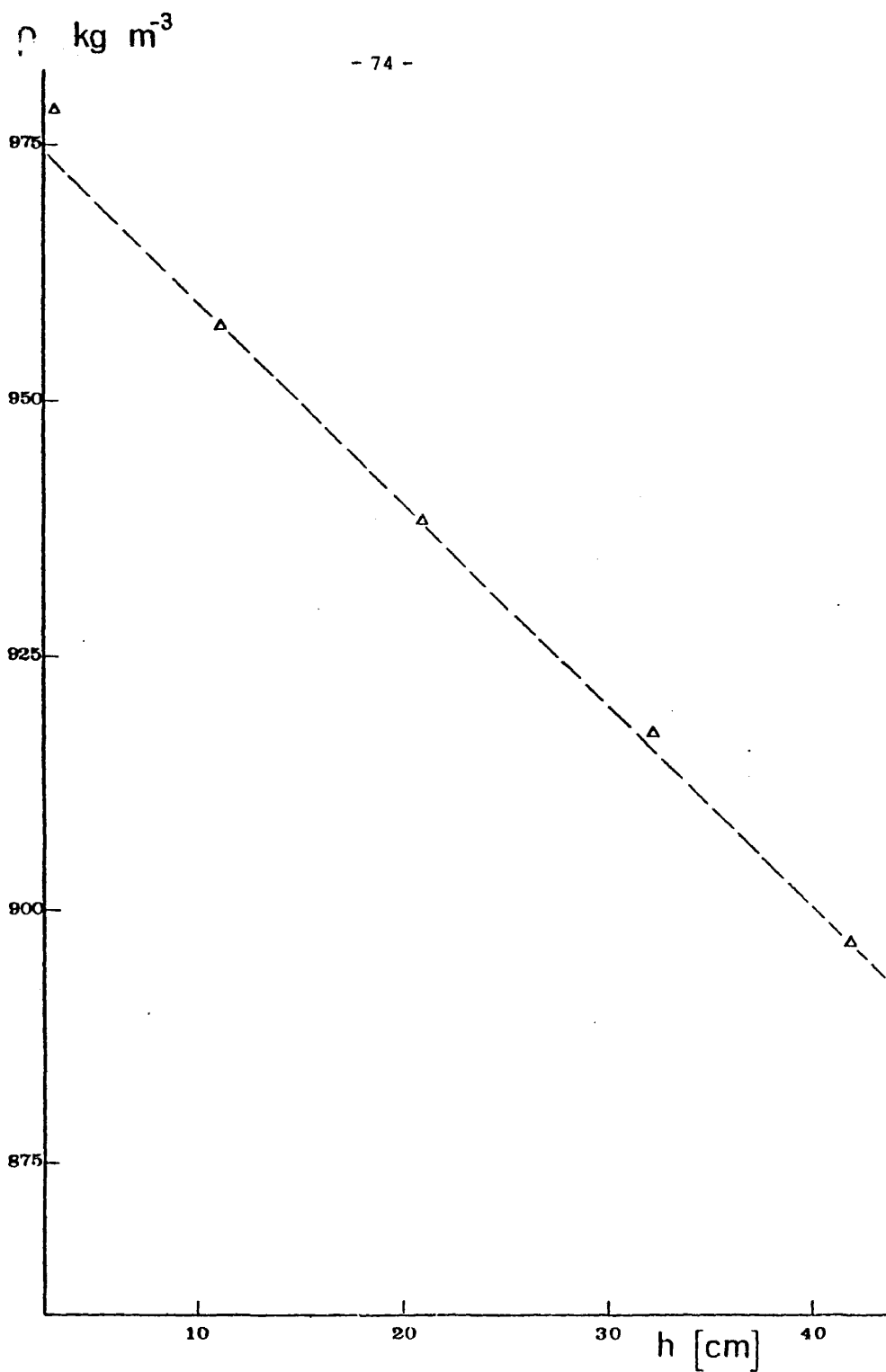


Fig. 14. Recta de calibrado de la columna de gradiente de densidades.

la muestra en la columna. Antes de introducir las muestras, se em paparon en la misma solución de la columna para llenar los posi - bles microvacíos. La lectura de la posición se efectuó transcurri - das 48 h y habiendo comprobado que se había alcanzado el equili - brio. Dado el tamaño y forma irregular de las muestras, se estima que el error cometido es del orden de  $0.5 \text{ kg m}^{-3}$ .

#### 2.4.2. Método de flotación

Este método, empleado en la determinación de la densidad macroscópica de las diamidas, es simplemente una aproximación al método de la columna de gradientes. Se basa en sumergir la muestra en un líquido e ir añadiendo otro líquido miscible de distinta den - sidad hasta conseguir que la muestra permanezca en equilibrio, sin hundirse ni flotar en la disolución. La densidad del medio es determinada entonces por un método convencional para densidades de líquidos.

En el presente caso, se utilizó una disolución acuosa de bromuro potásico al 30% en peso y se fué añadiendo agua hasta obtener el equilibrio. Previamente se comprobó que el agua no di - solvía las muestras en polvo de diamidas. La densidad del líquido resultante se calculó por medio de un densímetro DMA 02 D que mi - de la frecuencia natural que adopta un oscilador mecánico, en for - ma de capilar curvo relleno del líquido problema, al ser excitado electrónicamente (42). Se obtiene que:

$$\rho_1 - \rho_2 = K (T_1^2 - T_2^2)$$

en donde  $T_i$  son los periodos de oscilación. La constante  $K$  se determina mediante la densidad diferencial de dos muestras conocidas, generalmente: aire y agua. Se obtuvo un valor  $K = 1.3286 \times 10^{-10}$   $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-2}$ . La densidad de la disolución se puede conocer con una precisión de  $0.05 \text{ kg m}^{-1}$ ; pero dado que las muestras en polvo tienen una superficie específica grande y que la disolución no era muy estable se estima que el error en la determinación de la densidad macroscópica de las diamidas es del orden del 1%.

## 2.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL

La calorimetría diferencial DSC (differential scanning calorimetry) facilita una medida de la diferencia de velocidades de absorción de calor entre una muestra determinada y otra muestra de referencia inerte, cuando ambas están sometidas a una velocidad constante de calentamiento (o enfriamiento). El sistema está regulado por un par de resistencias de platino situado justo debajo de cada uno de los dos pocillos que contiene a la muestra y a la referencia dentro de la célula calorimétrica. Una de las dos resistencias actúa como sensor de temperaturas, mientras que la otra proporciona a su pocillo correspondiente la energía calorífica necesaria para mantener referencia y muestra a la misma temperatura. Un termograma representa, por tanto, la diferencia de energía calorífica suministrada en cada instante en función de las temperaturas programadas (43).

Se ha aplicado la calorimetría diferencial a la determinación de las temperaturas de fusión de los materiales investigados,

ya que es un método muy preciso para el estudio de transiciones térmicas. Se ha trabajado con un calorímetro Perkin-Elmer DSC-1B, perteneciente a la sección de Ingeniería del Instituto del Frío del C.S.I.C. Las muestras se introducen, bien en forma de polvo (diamidas), bien en rodajas circulares de tamaño apropiado (PE), en pequeñas cápsulas de aluminio que se sellan con una lámina del mismo material mediante una prensa destinada a tal fin. La masa utilizada en cada medida oscila alrededor de 5 mg. Se ha de procurar que exista un buen contacto entre la muestra y la cápsula e igualmente, entre las cápsulas y sus pocillos. Durante la realización de una experiencia, se mantiene un flujo de nitrógeno en el interior de la célula calorimétrica. Antes de introducir las muestras, se hace una medida en blanco para ajustar la línea base a la horizontal, mediante el potenciómetro "pendiente". Se eligieron unas condiciones de registro de: velocidad de calentamiento, 3°C/min; velocidad del registro 24 mm/min y sensibilidad entre 8 y 32.

El calibrado de temperatura se hizo por medio de un grupo de sustancias patrón de punto de fusión conocido que abarca el rango de temperaturas que se desean medir. En la figura 15, se representa la recta de calibrado de ecuación:

$$t_{\text{real}} = 0.925 t_{\text{leida}} + 13.4 \quad |27|$$

que tiene un coeficiente de regresión de 0.99998.

Debido a que los picos de los termogramas de PE, no son suficientemente estrechos, puesto que los polímeros en general no

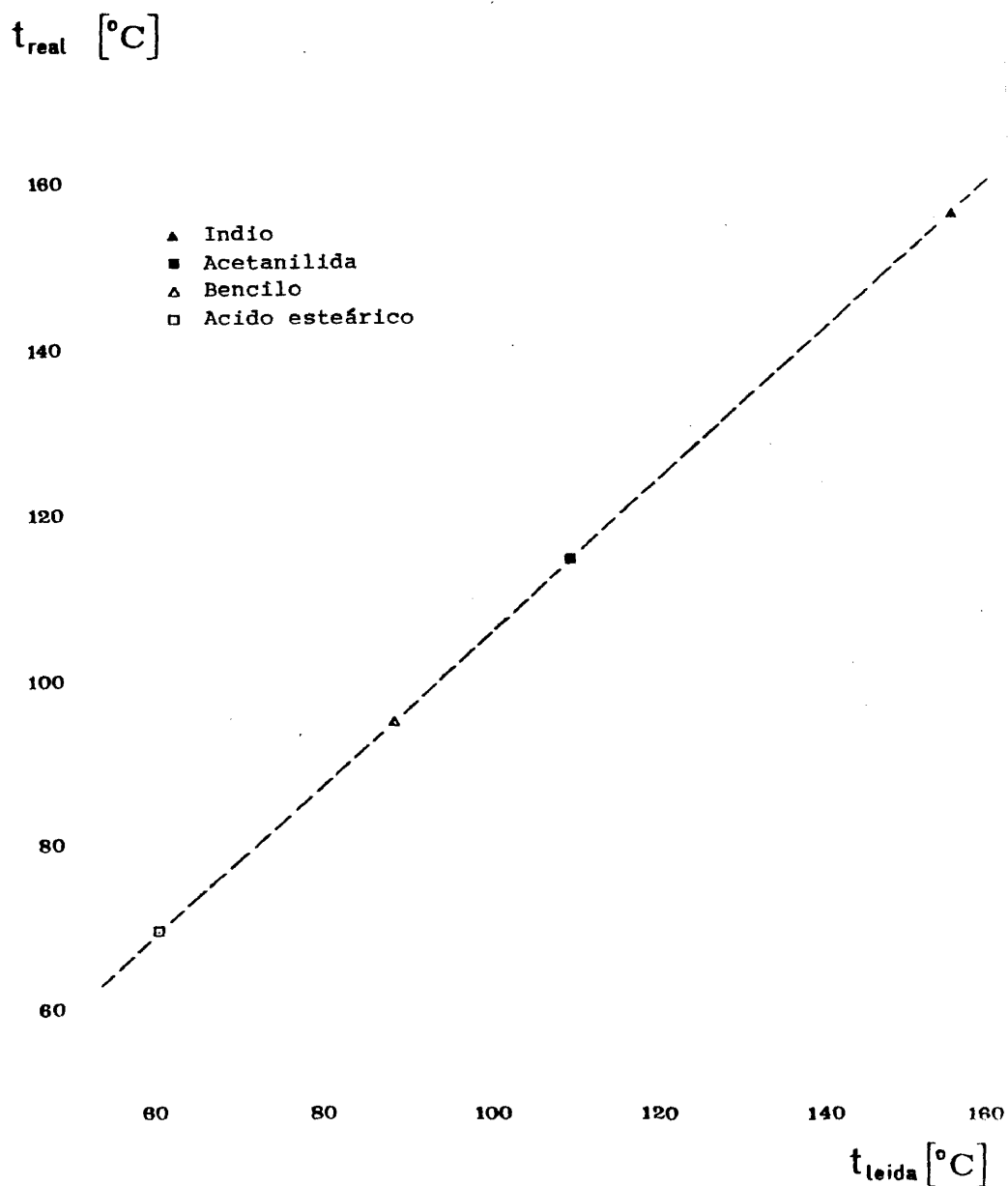


Fig. 15. Recta de calibrado para la corrección de la temperatura leída a partir de los termogramas de DSC.

tienen un punto de fusión tan bien definido cómo el de los compuestos moleculares, se ha de adoptar un criterio para determinar un valor de la temperatura de fusión dentro de todo el intervalo. Se ha elegido, tomar los máximos de los picos de los termogramas, previa corrección del retraso térmico instrumental. Para medir este último se funde, en las mismas condiciones experimentales, una muestra patrón de indio, cuyo punto de transición es muy agudo. La recta pendiente correspondiente a este pico es atribuible a la inercia propia del instrumento. Dicha pendiente se traza sobre todos los demás termogramas, desde el punto que define el máximo de cada pico hasta que corte a la línea base. Este último punto de intersección define la temperatura de fusión. El error en la medida de los puntos de fusión ( $\Delta t_m$ ) aumenta para aquellas muestras que presentan picos anchos y poco definidos. Se ha estimado, sin embargo, que la precisión media alcanzada para todas las muestras es del orden de  $0.5^\circ\text{C}$ .

REFERENCIAS

1. R.M. Obeso, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1978)
2. R.M. Obeso, J. de Abajo y J. Fontán, Rev. Plast. Mod. 34, 679 (1977)
3. J. Martinez Salazar y F.J. Baltá Calleja, J. Crystal Growth, 48, 283 (1979)
4. D.R. Rueda, F.J. Baltá Calleja y A. Hidalgo, Spectrochim. Acta, A30, 1545 (1974)
5. P.W. Selwood, "Magnetochemistry", Interscience, New York (1956)
6. L.N. Mulay, "Techniques of Magnetic Susceptibility", Physical Methods of Chemistry, Part I, IV, Wiley-Interscience, New York (1972)
7. A.O. Rankine, Proc. Phys. Soc., 46, 391 (1934)
8. E. Müller, Fortschr. Chem. Forsch., 1, 325 (1949)
9. H.J. Friedrich, Z. Naturforsch., 19b, 280 (1964)
10. C. Cheneveau, Phil. Mag., 20, 357 (1910)
11. J. Weiss y G. Föes, Ann. Physique, 16, 174 (1921)
12. W. Sucksmith, Phil. Mag., 8, 158 (1929)
13. P.W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., 55, 3161 (1933)
14. L.F. Bates, "Modern Magnetism", Cambridge University Press (1961)
15. M. Garber, W.G. Henry y H.G. Hoeve, Can J. Phys., 38, 1595 (1960)
16. F.A. Mauer, Rev. Sci. Instr., 25, 598 (1954)
17. R.D. Heyding, J.B. Taylor y M.L. Hair, Rev. Sci. Instr., 32, 161 (1961)
18. W. Haberditzl, "Magnetochemie", Akademie-Verlag, Berlin (1968)
19. F.J. Baltá Calleja, K.D. Berling, H. Cacković, R. Hosemann y J. Loboda-Cacković, J. Macromol. Sci. Physics, 12, 383 (1976)
20. K. Honda, Ann. Physik, 32, 1003 (1910)
21. M. Owen, Ann. Physik, 37, 657 (1912)
22. E. Vogt, Ann. Physik, 14, 1 (1932)

23. W.G. Henry y J.L. Rogers, Phil. Mag. 1, 223 (1956)
24. K.D. Berling, Studentarbeit, Fritz-Haber Institut, Berlin (1974)
25. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New York (1964)
26. F.J. Baltá, comunicación privada.
27. B. Regaya, Tesis Doctoral, Universidad de Burdeos (1971)
28. G.J. Hill, J. Sci. Instr. (J. of Physics, E), 1, 52 (1968)
29. L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science" R.E. Krieger Publishing Company, New York (1979)
30. F.J. Baltá Calleja, Rev. Univ. Ind. Santander, Bucaramanga-Colombia, 7, 181 (1965)
31. W. Parrish, Philips Tech. Rev., 17, 269 (1956)
32. Tablas de Lab. Philips (1977)
33. H.P. Klug y L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley-Interscience (1954)
34. A. Guinier, "X-ray Diffraction", Freeman & Comp., Londres (1963)
35. F.J. Baltá Calleja y A. Peterlin, J. Appl. Phys., 40, 4238 (1969)
36. L. Mandelkern, A.S. Posner, A.F. Diorio y D.E. Roberts, J. Appl. Phys., 32, 1509 (1961)
37. H. Kiessig, Kolloid Z., 98, 213 (1942)
38. O. Kratky, Z. Elektrochem., 58, 49 (1956)
39. A. Franks, Proc. Phys. Soc. (Londres), 68B, 1054 (1955)
40. D.W. Beereaman, Rev. Sci. Instr., 26, 1048 (1955)
41. D.A. Blackadder y J.S. Keniry, Makromol. Chem., 141, 211 (1971)
42. O. Kratky, H. Leopold y H. Stabinger, "Methods in Enzymology", Academic Press, 27D, 98 (1973)
43. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", Interscience, New York (1964)



3. MICROESTRUCTURA DE CRISTALES MOLECULARES Y  
SU RELACION CON EL DIAMAGNETISMO MOLECULAR

El objetivo del presente capítulo se centra en la investigación de dos series modelo de moléculas lineales de diamidas cuya longitud está comprendida entre 16 y 25 unidades de cadena (2 - 3nm). Desde un punto de vista estructural, estas moléculas representan un primer escalón aproximativo hacia macromoléculas lineales más com - plejas (poliamidas). Existen, sin embargo, importantes diferencias como es sabido entre las moléculas de corta longitud y las típicas macromoléculas lineales. Mientras que las primeras cristalizan regu - larmente formando exclusivamente regiones cristalinas, las macromo - léculas siempre originan sólidos que son semicristalinos pues inclu - yen zonas denominadas amorfas o desordenadas albergando una fracción de segmentos macromoleculares que no pudieron cristalizar. Esa fase desordenada se considera prioritariamente en el capítulo dedicado a materiales poliméricos.

La investigación de las dos series de diamidas selecciona - das tiene por objeto relacionar su microestructura con una propiedad física intensiva como es el diamagnetismo molecular. En particular, se pretende examinar la influencia que puedan ejercer las diferen - tes conformaciones y formas de empaquetamiento de las moléculas so - bre el diamagnetismo molecular, propiedad que en trabajos anterio - res ha demostrado proporcionar una valiosa información sobre la na - turaleza e influencia de las interacciones intermoleculares de un sistema. En los dos primeros subapartados (3.1.1. y 3.1.2) se ofre - ce un estudio detallado de la microestructura de las series de dia - midas, fundamentalmente mediante difracción de rayos X; el tercer subapartado (3.1.3) recoge las medidas experimentales de susceptibi - lidad diamagnética, junto con los valores calculados por medio del

método de Pascal. Por último, se incluye un apartado (3.2) donde se discute globalmente la correlación microestructura-diamagnetismo molecular.

### 3.1. RESULTADOS

#### 3.1.1. Estructura de cristales de cadenas moleculares de corta longitud mediante difracción de Rayos X (Serie DA)

La figura 1 ilustra dos fotografías de rayos X correspondientes a una muestra orientada de DA-3 en forma de película. La fotografía superior ha sido obtenida situando la película paralelamente al haz de rayos X y haciendo coincidir la dirección de presión uniaxial con la horizontal. En la fotografía inferior el haz de rayos X incide perpendicularmente sobre la película. Los diagramas de difracción del resto de los miembros de la serie DA son similares, presentando un grado de orientación suficiente para el análisis pretendido. El número de reflexiones observadas es de aproximadamente 20, excepto para la diamida DA-0 en la que el número se reduce a 10 reflexiones. De la observación de las fotografías se infiere que las películas de diamidas presentan una orientación uniaxial alrededor del eje  $c^*$  del espacio recíproco, el cual es perpendicular a la superficie de la película. El eje  $c$  del espacio real, está por su parte, relacionado con la dirección de la cadena molecular. Este tipo de orientación cruzada se ha encontrado también en muestras de oligopéptidos (1,2) orientadas de una manera similar a la utilizada en este trabajo y representa una orientación típica de un gran número de compuestos laminares moleculares (3,4). En todos los miembros de la serie aparecen dos fuertes reflexiones características en tor

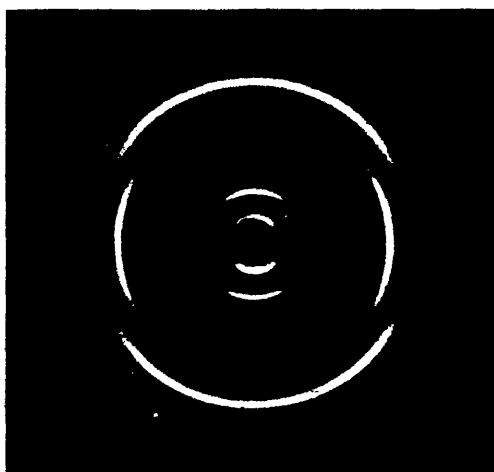


Fig. 1a. Fotografía de difracción de rayos X de una película orientada de la diamida DA-3 (MP=40mm). La película de muestra es paralela al haz de rayos X. La dirección de presión uniaxial coincide con la horizontal.

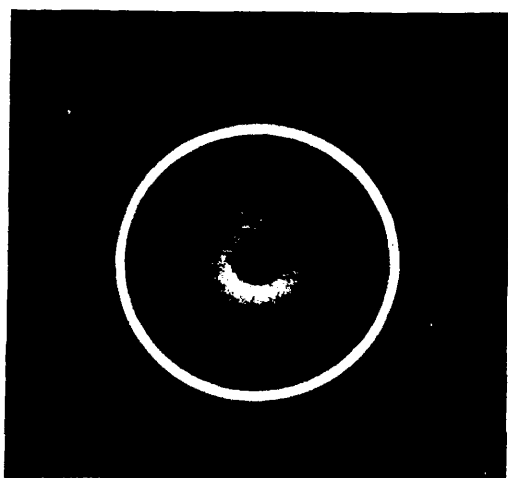


Fig. 1b. Fotografía de difracción de rayos X de una película orientada de la diamida DA-3 (MP=40mm). El haz de rayos X incide perpendicularmente sobre la película de muestra.

no a 0.445 y 0.378 nm. Las fuerzas intermoleculares correspondientes a enlaces de puentes de hidrógeno provocan, en compuestos moleculares similares a la serie DA, un empaquetamiento de moléculas adyacentes dando lugar a la aparición de hojas moleculares con una mayor cohesión que las fuerzas de Van der Waals ( $U \sim 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que actúan entre dichas hojas (3). Así, la reflexión de 0.445 se puede relacionar con la distancia entre dos cadenas moleculares unidas por puentes de hidrógeno NH-O en el interior de uno de dichos planos; mientras que la reflexión de 0.378 nm se refiere a la distancia entre planos adyacentes. A partir de los diagramas de rayos X, se llevó a cabo el análisis estructural admitiendo la formación de un par de puentes de hidrógeno por molécula, de tal forma que se mantuviera la conformación extendida en zig-zag. Estas dos suposiciones son perfectamente compatibles con la configuración molecular de toda la serie DA, e imponen que las moléculas en el interior de cada plano estén inclinadas un cierto ángulo  $\beta$ . Este ángulo  $\beta$  entre la dirección molecular y la dirección del plano basal definida por los finales de cadena resulta ser de  $75^\circ$  (Fig. 2). El espaciado correspondiente a cada hoja de puentes de hidrógeno,  $L_{HB}$ , puede ser definido de acuerdo con ese modelo como:

$$L_{HB} = L \sin \beta \quad |1|$$

en donde  $L$  es la longitud de la molécula.

La relación entre el número  $n$  de unidades repetitivas  $-(CH_2)_2-$  y los largos espaciados  $d_{001}$  está representada en la Fig. 3. El valor  $d_{001}$  crece de forma continua con  $n$ , excepto para la diamida DA-1 en la que se observa un largo espaciado mucho



Fig. 2. Modelo molecular de una hoja de puentes de hidrógeno de la diamida DA-4, en donde se representa el espaciado  $L_{HB}$  correspondiente a dicha hoja y el ángulo de inclinación  $\beta$ .

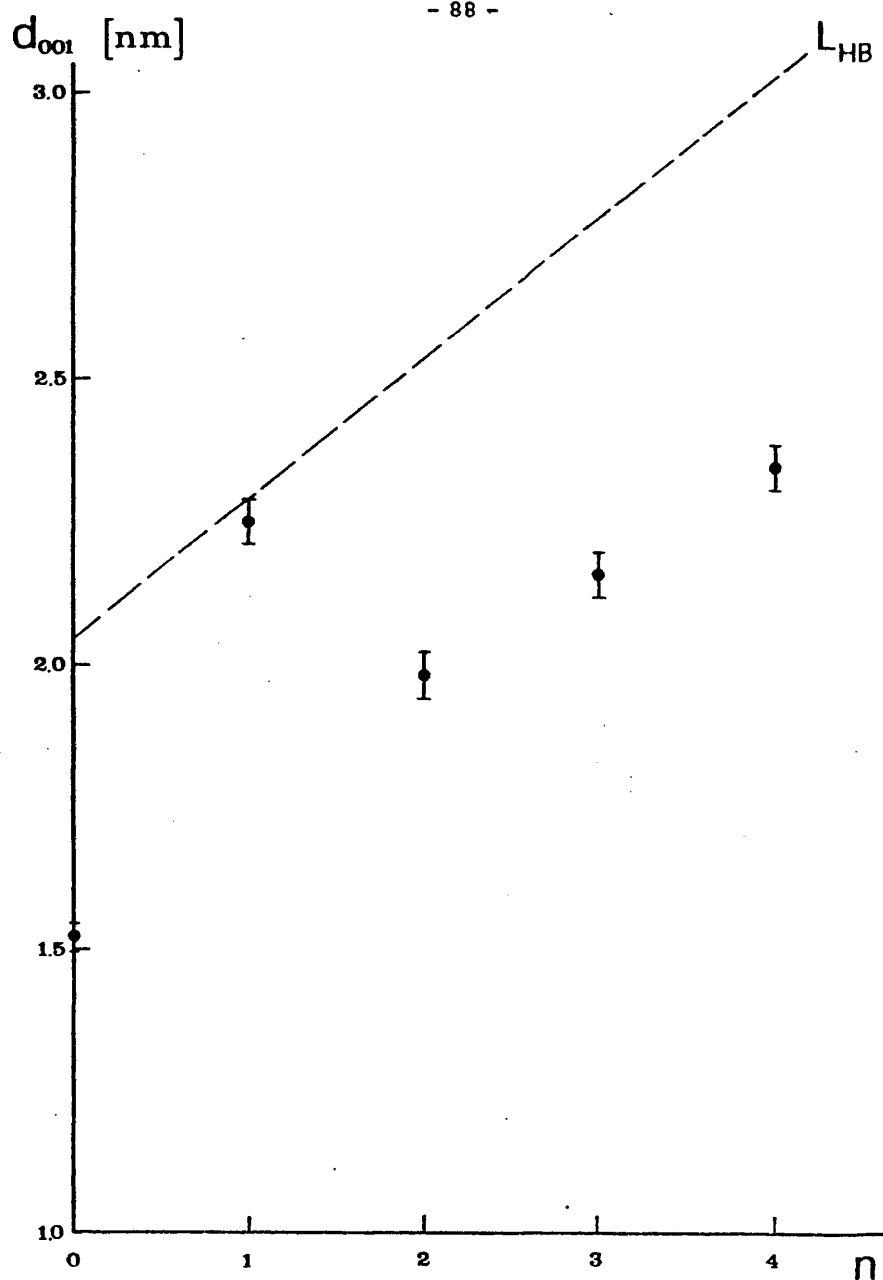


Fig. 3. Largos espaciados  $d_{001}$  de rayos X de la serie DA, en función del número  $n$  de unidades repetitivas  $CH_2$  del semitramo central de la cadena. La línea de puntos representa los espaciados correspondientes a las hojas de puentes de hidrógeno.

mayor. En dicha figura también se representan los valores de los es  
paciados  $L_{HB}$  que serían de esperar a partir de la altura de las  
hojas de puentes de hidrógeno en los que se mantienen las cadenas  
moleculares extendidas. En todos los casos se verifica que  $d_{001} < L_{HB}$   
excepto para el DA-1 en donde ambos valores coinciden. Esto últi-  
mo sugiere que en dicha diamida los planos (001) son perpendiculares  
a las hojas de puentes de hidrógeno. Los espaciados que resultan ser  
menores que los esperados a partir de la altura de las hojas de puen-  
tes de hidrógeno, se puede interpretar como debidos a una inclinación de esas  
mismas hojas, causada por una cizalla progresiva de hojas a lo largo  
del eje c sobre cualquier plano (0k0). Las reflexiones observadas se  
identificaron de acuerdo con celdillas unidad triclinicas. Existen  
diversos métodos gráficos y varios métodos numéricos sencillos que  
permiten determinar, a partir de los datos recogidos en polvo, los  
parámetros de la celdilla unidad de redes cristalinas con un alto  
grado de simetría. Para redes de simetría baja, la dificultad de cál-  
culo hace que el empleo de un ordenador sea indispensable. Específi-  
camente para el sistema triclinico algunos autores han escrito pro-  
gramas de cálculo que, con ciertas condiciones, llegan a resolver  
el problema de la identificación de reflexiones y de encontrar los  
parámetros de la celdilla unidad (5). Estos programas no son aplica-  
bles al caso de las diamidas por dos razones fundamentales: el núme-  
ro de reflexiones observadas es muy pequeño y a uno de los paráme-  
tros le corresponden índices mucho mayores que a los otros dos por  
ser las diamidas moléculas lineales. Sin embargo, de los diagramas  
de muestras orientadas se puede obtener información suficiente para  
identificar un cierto número de reflexiones. Tomando estas reflexio-  
nes como punto de partida se ha construido un programa de cálculo



que permitió determinar los parámetros de la celdilla unidad triclinica de todos los miembros de la serie DA. El programa utiliza como datos los espaciados correspondientes a 10 reflexiones a las que se ha asignado índices, así como la densidad macroscópica experimental de la sustancia. A partir de unos parámetros iniciales de celdilla, se van variando dichos parámetros de forma ordenada y para cada nuevo conjunto de parámetros generados, el programa calcula los espaciados correspondientes a las diez reflexiones introducidas como datos, de acuerdo con la expresión (6):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\prod_{i=1}^3 \cos \alpha_i - \sum_{i=1}^3 \cos^2 \alpha_i} \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{h_i}{a_i} \left( \frac{h_i}{a_i} + \frac{h_{i+1}}{a_{i+1}} \cos \alpha_i \cos \alpha_{i+1} + \frac{h_{i+2}}{a_{i+2}} \cos \alpha_i \cos \alpha_{i+2} - \frac{h_{i+2}}{a_{i+2}} \cos \alpha_{i+1} - \frac{h_{i+1}}{a_{i+1}} \cos \alpha_{i+2} - \frac{h_i}{a_i} \cos^2 \alpha_i \right) \right]$$

|2|

en la que en el segundo miembro:  $h_1 = h_4 = h$ ;  $h_2 = h_5 = k$ ;  $h_3 = \ell$

$$\alpha_1 = \alpha_4 = \alpha; \quad \alpha_2 = \alpha_5 = \beta; \quad \alpha_3 = \gamma$$

Los valores así calculados se comparan con los observados y si las correspondientes diferencias están todas dentro de un cierto límite prefijado, el programa calcula la densidad cristalina correspondiente a ese ciclo de parámetros según (6):

$$\rho = \frac{M}{V} \frac{1}{N_A}$$

|3|

en donde el volumen V, es igual a:

$$V = 2 \, abc \, \sqrt{\sin s \, \sin(s-\alpha) \, \sin(s-\beta) \, \sin(s-\gamma)} \quad \text{donde } 2s = \alpha + \beta + \gamma \quad |4|$$

M representa la masa molecular de la celdilla y  $N_A$  el número de Avogadro. Si la diferencia entre la densidad cristalina calculada y la densidad macroscópica está dentro de un margen de tolerancia, el programa imprime esa solución e inmediatamente reinicia el proceso de variación de parámetros hasta agotar todos los ciclos establecidos.

El método completo de cálculo requiere un conjunto de aproximaciones sucesivas mediante el programa descrito, reduciendo en cada aplicación los incrementos efectuados sobre los parámetros iniciales y los márgenes de tolerancia. Con todo nunca se llegó a alcanzar una solución única sino un conjunto de soluciones próximas. El criterio para determinar la solución se fundamenta en comprobar qué conjunto de parámetros identifica satisfactoriamente el resto de reflexiones no incluidas en el programa de cálculo. La Tabla I recoge los parámetros de la celdilla unitaria correspondiente a todos los miembros de la serie DA, así como las densidades calculadas y experimentales. De estos datos se deduce la presencia de una única molécula por celdilla unidad en todos los casos. La Tabla II (a,b,c,d,e) recoge los espaciados observados  $d_0$  junto con sus intensidades estimadas,  $I_0$ . A partir de los datos de la Tabla I, también se muestran los índices y espaciados calculados para todas las reflexiones observadas. Las Tablas II se han situado al final del capítulo para no entorpecer la continuidad del texto.

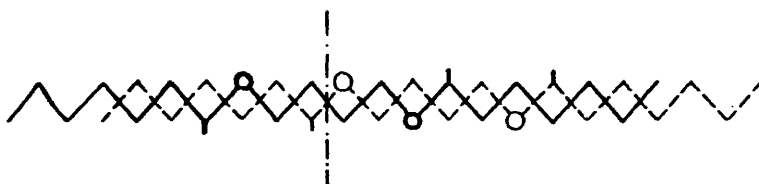
TABLA I

Datos de la celdilla unidad de la serie  $R-NHCO-(CH_2)_{2n}-CONH-R$

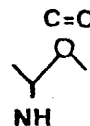
n	0	1	2	3	4
a [nm]	0.471	0.458	0.502	0.502	0.502
b	0.508	0.440	0.494	0.494	0.494
c	2.12	2.38	2.63	2.88	3.14
$\alpha [^\circ]$	130	90	123	123	124
$\beta$	75	75	75	75	75
$\gamma$	90	90	79	79	80
$\rho_{cal} [kg\ m^{-3}]$	1160	1020	1080	1070	1070
$\rho_{exp}$	1110	1000	1080	1090	1070

Una vez establecidas las celdillas unidad que mejor explican las posiciones de los máximos de difracción experimentales, se puede entonces discutir la forma de empaquetamiento de las hojas de puentes de hidrógeno. Se ha calculado el deslizamiento causado por la cizalla entre hojas adyacentes, en la dirección molecular  $c$ . Para las diamidas DA-2, DA-3 y DA-4 ese deslizamiento es idéntico y según los datos de la Tabla I toma un valor de 0.26 nm. Este valor se aproxima a la distancia entre dos unidades  $-CH_2-$  de la cadena molecular. Sin embargo, debido a la incertidumbre en definir "a priori" la posición del vector  $\vec{b}$  de la celdilla unidad enlazando puntos equivalentes de hojas adyacentes de una forma unívoca, el deslizamiento calculado (que es función sólo de  $b$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ ) no tiene necesariamente que coincidir en el deslizamiento real. De hecho, últimamente se ha conseguido aislar, en este laboratorio, un monocristal de la diamida DA-2 y de su estudio estructural (7), además de quedar confirmada la conformación extendida de la molécula, se ha deducido que el deslizamiento real a lo largo del eje  $c$  corresponde a 3 unidades de cadena. Esta situación exige que uno de los dos grupos  $C=O$  de una cadena se sitúe en una posición centrada con respecto a los grupos  $C=O$  de la cadena situada en la hoja adyacente (Fig. 4). Este caso particular se denominará en lo sucesivo, cizalla centrada y es similar a la que ocurre en la forma  $\alpha$  del Nylon 6,6 (8). En las diamidas DA-3 y DA-4 se tendrá de igual manera un deslizamiento correspondiente a 3 unidades de cadena  $-CH_2-$ . Estos deslizamientos conducen a situaciones de empaquetamiento cruzado entre cadenas de hojas adyacentes. Se podría cuestionar porqué en los casos de diamidas con  $n=3$  y  $n=4$  no se sitúa un grupo  $C=O$  en posición centrada. Para el DA-3 una cizalla centrada

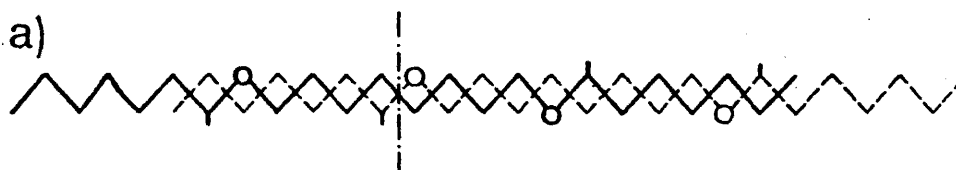
DA-2



DA-4



a)



b)

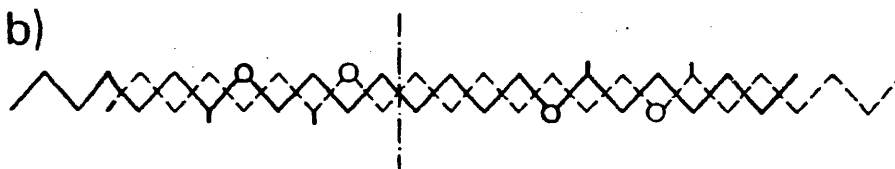


Fig. 4. Representación esquemática de los deslizamientos a lo largo de la cadena molecular entre hojas de puentes de hidrógeno adyacentes, para la diamida DA-2 y dos posibilidades diferentes para la diamida DA-4, que dan lugar a empaquetamientos cruzados. Las líneas verticales pasan por el centro de simetría de las moléculas de la hoja superior, representadas por líneas gruesas.

daría lugar a un empaquetamiento no cruzado entre cadenas de hojas adyacentes y de acuerdo con Holmes et al. (9) esta posibilidad no estaría permitida. Por el contrario, en el caso del DA-4 una cizalla centrada que correspondería a 5 unidades de cadena (Fig. 4a) es completamente válida desde el punto de vista de entrecruzamiento de cadenas. El deslizamiento observado de 3 unidades está probablemente relacionado con una disposición energéticamente más favorable (Fig. 4b). En la diamida DA-0 también puede deducirse un deslizamiento de 3 unidades de cadena, puesto que la cizalla centrada, de una unidad, situaría los grupos polares amido de hojas adyacentes en una posición demasiado próxima. (Se ha de hacer notar, que la celdilla unidad encontrada para esta diamida, debe ser tomada con cierta reserva puesto que el pequeño número de reflexiones observadas no garantiza la exactitud del cálculo).

La diamida con  $n=1$  plantea una situación nueva puesto que aparentemente no se detecta cizalla a lo largo del eje c. Este resultado, sin embargo, no descarta en absoluto la existencia de dicha cizalla. Un deslizamiento de una unidad  $-CH_2-$  de forma alternante, en vez de la forma progresiva anteriormente discutida (Fig.5)

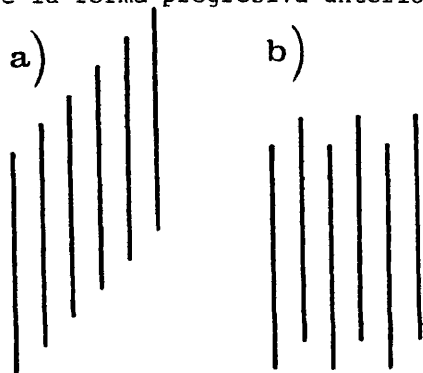


Fig. 5. Esquema de cizalla progresiva (a) y alternante (b).  
Cada línea representa una hoja de puentes de hidrógeno.

verifica que  $d_{001} = L_{HB}$ . Este tipo de empaquetamiento alternante preserva la disposición cruzada de cadenas y podría ser similar al que sucede en la forma  $\beta$  del Nylon 6,6 (8).

De los parámetros de la celdilla unidad se ha calculado también, que para las unidades de la serie con  $n=2,3$  y 4, existe una cizalla a lo largo del eje  $a$ , eje definido por la dirección de los finales de cadena, de aproximadamente  $1/3$  a ( $\sim 0.17$  nm). Este deslizamiento no ha sido reflejado en la figura 4.

### 3.1.2. Aspectos sobre la conformación de cadenas moleculares en cristales de cetodiamidas

Las fotografías de rayos X correspondientes a las muestras de cetodiamidas muestran una orientación similar a la de la serie de diamidas. Un estudio paralelo al llevado a cabo en el apartado anterior resultó infructuoso puesto que la información obtenida no es suficiente para resolver la mayor complejidad estructural de la serie.

Las cetodiamidas se han de contemplar, desde el punto de vista de su configuración, como moléculas con un número impar de unidades  $-CH_2-$  de cadena entre sus grupos amido (el grupo CO central se supone similar a un grupo  $CH_2$  a estos efectos). Si se supone una conformación plana extendida en zig-zag, tanto para las cetodiamidas pares ( $n = \text{par}$ ) como para las impares ( $n = \text{impar}$ ), se puede observar en la Fig. 6 que con una disposición paralela de las cadenas sólo estarían saturados el 50% de los enlaces de puentes de hidrógeno posibles. Sin embargo, investigaciones realizadas median-

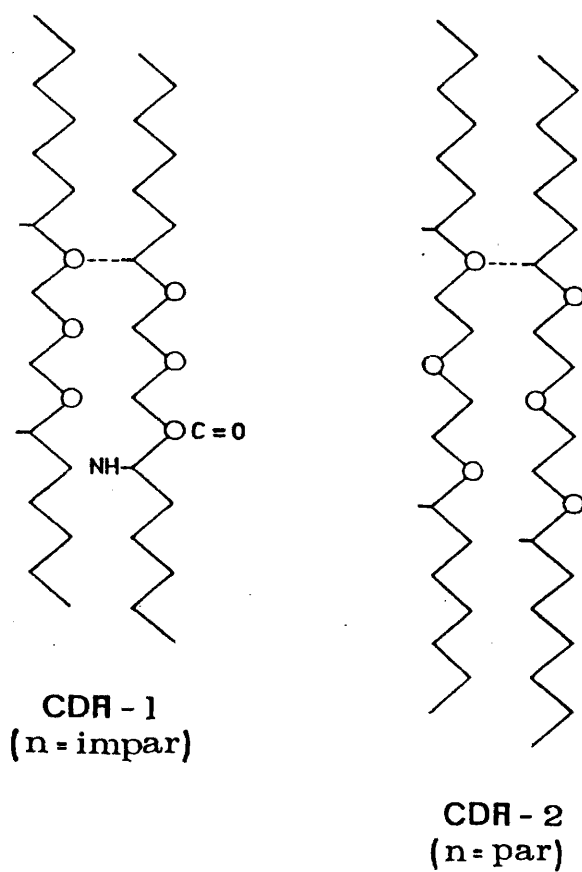
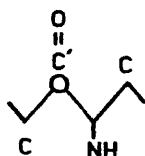


Fig. 6. Esquema de la disposición paralela de moléculas de cetodiamidas con conformación plana extendida en zig-zag. Sólo se saturarían el 50% de los enlaces de puentes de hidrógeno posibles.



te espectroscopía infrarroja (10,11) han demostrado, por el contrario, que a temperatura ambiente, la formación de puentes de hidrógeno es completa en todo tipo de poliamidas lineales. En la presente serie de cetodiamidas se ha comprobado la validez de ese principio realizando una serie de espectros infrarrojo, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 457, utilizando el método del BrK. La aparición de un pico IR centrado a  $3290-3300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la absorción debida al grupo NH ligado mediante enlace de puente de hidrógeno y la ausencia de la banda de absorción correspondiente al NH libre, asegura la saturación de todos los posibles enlaces de todos los miembros de la serie. El estudio sobre modelos moleculares de cetodiamidas demuestra la ineludible necesidad de introducir rotaciones conformacionales para que se formen dos puentes de hidrógeno por molécula. Los modelos moleculares fijan las distancias entre átomos unidos covalentemente y además tienen ciertas restricciones en cuanto se refiere a movimientos de torsión alrededor de los enlaces. Para reducir el número de posibles conformaciones, se han intentado establecer principios estructurales en base a cálculos de minimización de energía asignando valores analíticos a las diversas funciones potenciales que intervienen (12). En lo que sigue se han aplicado los principios estructurales establecidos para cadenas de polipéptidos (13) que se han utilizado en el caso de diversas poliamidas con un número impar de grupos  $\text{CH}_2$  entre sus grupos amido (14,15). Según estos principios cada grupo amido debido a su carácter resonante debe permanecer en un plano, el cual tiene la posibilidad de inclinarse con respecto al plano de la cadena principal para que así se puedan alcanzar las distancias y ángulos necesarios para la formación de enlaces. La inclinación de los planos

que contienen al grupo amido se efectua por medio de giros de los enlaces sencillos C-C' y C-N del grupo:



y está restringida a unos valores determinados que corresponden a los mínimos de energía. En la forma  $\gamma$  del Nylon 7,7 (14) los planos de los grupos amido se inclinan  $30^\circ$  con respecto al eje de la fibra y los ángulos acimutales de rotación interna alrededor de los enlaces C-C' y C-N toman un valor de aproximadamente  $50^\circ$  a partir de la posición trans de los enlaces vecinos tomados como origen de giros. La aplicación de estos principios estructurales a las cetodiamidas permite generar dos isómeros rotacionales con idénticas energías potenciales para una misma molécula. El primero de ellos está originado por inclinaciones de los planos de los grupos amido en el mismo sentido, manteniéndose la simetría de la molécula con respecto al grupo C=O central. Por el contrario, inclinaciones en sentidos opuestos dan lugar a una conformación antisimétrica de la molécula. Ambas conformaciones producen un acortamiento en la longitud de las moléculas de cetodiamidas de  $\sim 0.08$  nm (11) y en cada caso podrían suponerse dos tipos diferentes de empaquetamientos según que las moléculas adyacentes se unan mediante enlaces de hidrógeno, adoptando una disposición paralela o antiparalela. Se ha elegido la disposición antiparalela por considerar que favorece la distribución regular de los grupos C=O centrales en el interior del cristal. Se forman así, hojas de puentes de hidrógeno que a diferencia de la serie de diamidas, no son completamente planas sino

que se pueden considerar recorridas por una serie de pliegues, producidos por la conformación irregular de las moléculas. La figura 7a representa una hoja de puentes de hidrógeno correspondiente a la conformación simétrica de las moléculas. El eje  $c$ , o eje molecular, es perpendicular a la arista basal definida por los finales de cadena. Por su parte, conformaciones antisimétricas originan hojas en las que las moléculas se encuentran inclinadas un cierto ángulo  $\beta$  (Fig. 7b) - análogamente al adoptado en la serie de díamidas - con respecto al plano basal. El estudio de los largos espaciados  $d_{001}$ , obtenidos mediante difracción de rayos X a ángulos bajos, permite discutir la presencia de una u otra conformación para cada uno de los miembros de la serie CDA investigada. En efecto, en la figura 8, se representan los largos espaciados experimentales en función del número  $n$  de unidades repetitivas  $-(CH_2)-$  del semitramo central de la cadena molecular. La recta continua corresponde a los valores de longitud de cadena  $L$ , teniendo en cuenta el acortamiento producido por las inclinaciones de los planos de los grupos amido. Con una recta a trazos, se ha representado también, el espaciado  $L_{HB}$  asociado a las hojas de puentes de hidrógeno en el caso de conformación antisimétrica de las moléculas. Los miembros impares de la serie (CDA-1 y CDA-3) tienen la particularidad de poseer dos reflexiones bien diferenciadas correspondientes a dos espaciados reticulares (Fig. 9). En ambos casos, la reflexión asociada al espaciado menor, es mucho más intensa ( $> 70\%$ ). En los diagramas de DSC, las únicas muestras que presentan una doble transición térmica son precisamente las dos cetodiamidas impares. Kitaigorodskii (16) ha señalado la capacidad que tienen la mayoría de las sustancias orgánicas de cristalizar en estructuras diferen-

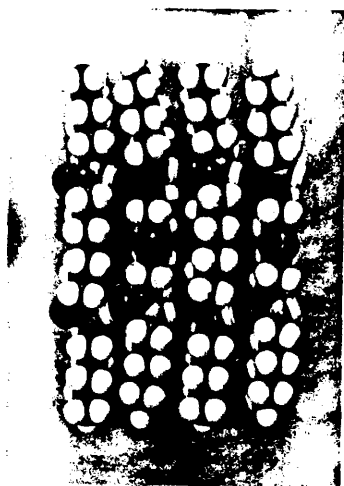


Fig. 7a. Modelo molecular mostrando una hoja de puentes de hidrógeno de la cetodiamida CDA-3 con con-formación simétrica de las moléculas.

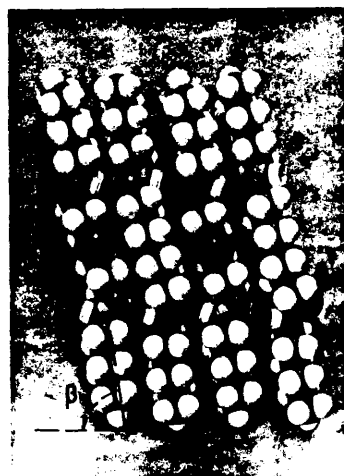


Fig. 7b. Modelo molecular mostrando una hoja de puentes de hidrógeno de la cetodiamida CDA-3 con con-formación antisimétrica de las moléculas. Se puede observar el ángulo de inclinación  $\beta$ .

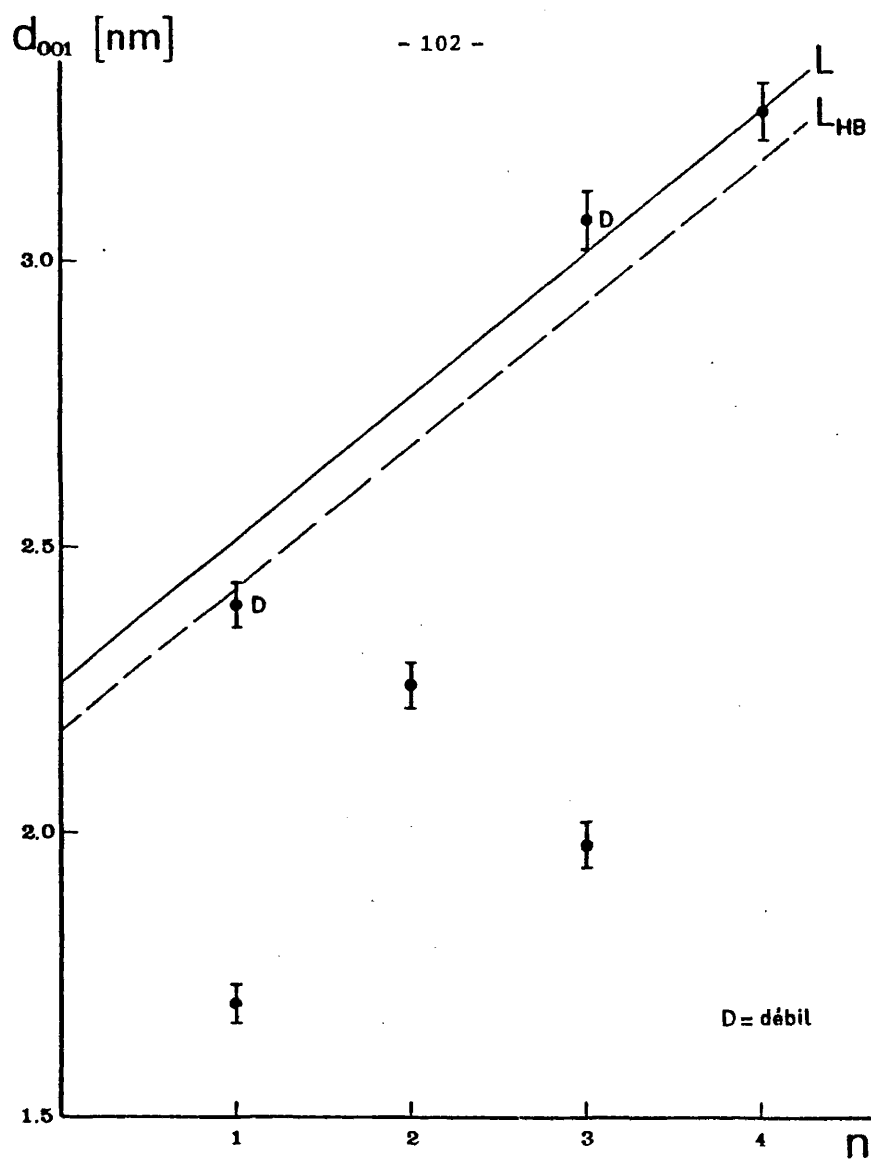


Fig. 8. Largos espaciados  $d_{001}$  de rayos X de la serie CDA en función del número  $n$  de unidades repetitivas  $\text{CH}_2$  del semitramo central de la cadena. La línea continua representa los valores  $L$  de la longitud molecular teniendo en cuenta el acortamiento producido por su especial conformación. La línea a trazos corresponde a los espaciados  $L_{HB}$  correspondientes a las hojas de puentes de hidrógeno.

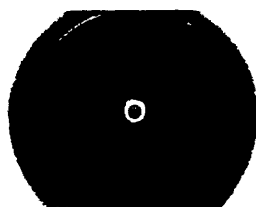


Fig. 9. Fotografía de difracción de rayos X a ángulos bajos para la cetodiamida CDA-3. Pueden observarse las dos reflexiones correspondientes a un doble espaciado reticular.

tes. Asimismo, el polimorfismo, tanto en amidas (17) como en poliamidas (15,18) es un hecho bien establecido. Es, por tanto, razonable pensar que las temperaturas correspondientes a los dos picos de los termogramas pueden estar asociadas a las temperaturas de fusión de dos formas cristalinas coexistentes, las cuales contribuyen por separado a cada uno de los dos largos espaciados observados. (En la figura 10, se ilustran los puntos de fusión de la serie de diamidas y de las cetodiamidas).

La cetodiamida CDA-4 y una de las dos formas de la CDA-3 verifican que  $d_{001} \sim L$ , lo que corresponde a empaquetamientos entre cadenas con conformaciones simétricas ( $\beta = 90^\circ$ ). En el resto de los casos  $d_{001} \leq L_{HB}$ , lo cual se puede explicar si se admite una estructura constituida por hojas de puentes de hidrógeno entre moléculas con conformación antisimétrica y en donde dichas hojas se inclinan, a su vez, por medio de cizallas progresivas a

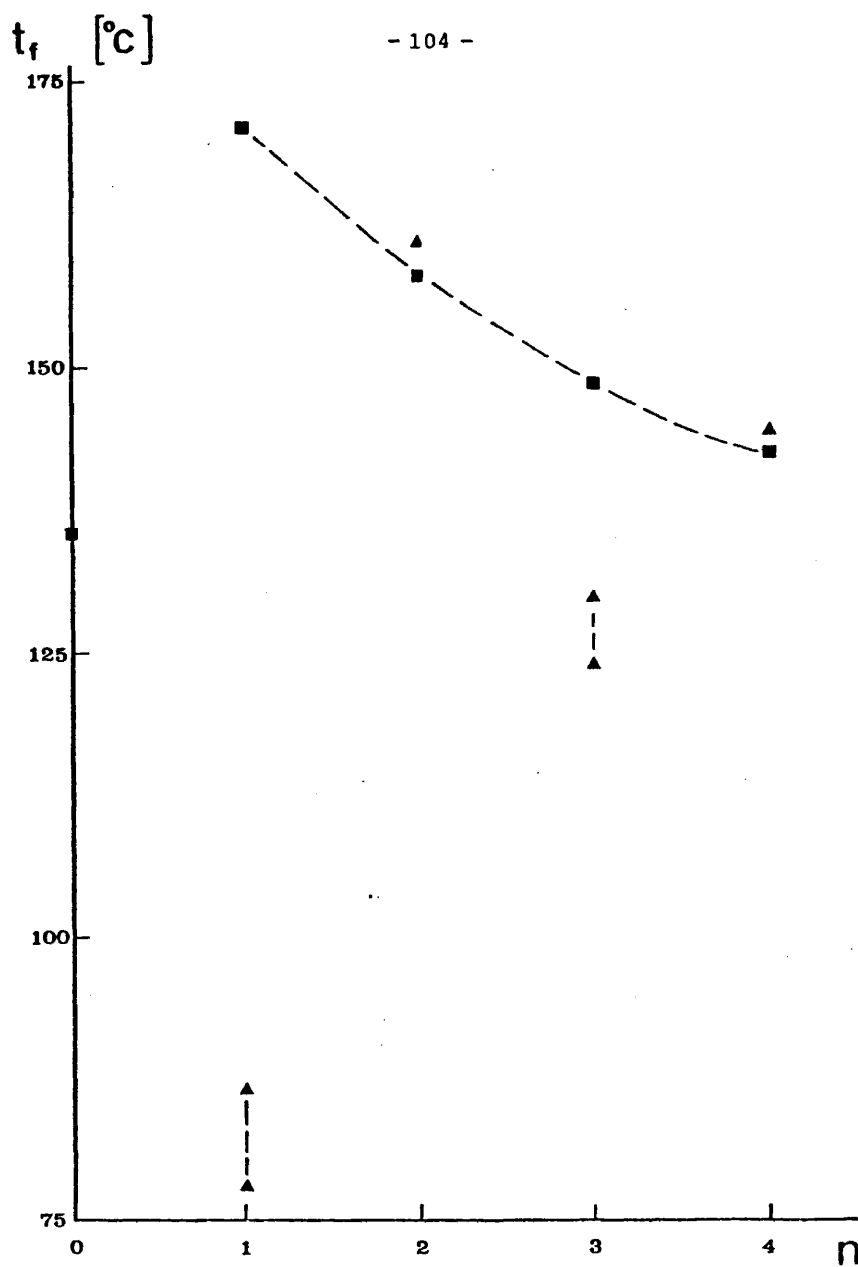


Fig. 10. Puntos de fusión de la serie DA (■) y CDA (▲) en función del número  $n$  de unidades repetitivas  $\text{CH}_2$  del semitramo central de la cadena.

a lo largo del eje  $c$ , de una manera similar a la ya discutida para las diamidas o en el caso de oligoamidas (4). Los ángulos de inclinación  $\psi$  necesarios para satisfacer los puntos experimentales de la figura 8 se encuentran recogidos en la Tabla III y están definidos mediante la expresión:

$$\psi = \arcsen \frac{d_{001}}{L_{HB}} \quad |5|$$

Por otra parte, se sabe (19) que las moléculas lineales pueden cristalizar en estructuras con diferentes inclinaciones, dando lugar, para una misma longitud de cadena, a diferentes espaciados siempre que se mantenga la misma subceldilla. Esto se consigue por medio de desplazamientos de  $(m/2)c_s$  entre hojas de puentes de hidrógeno adyacentes, donde  $m$  es un entero y  $c_s$  (0.254 nm) la longitud repetida en zig-zag a lo largo de la cadena. Considerando una distan

TABLA III

Longitud molecular  $L$ , largos espaciados  $d_{001}$ , ángulo de inclinación  $\beta$  dentro de las hojas de puentes de hidrógeno, espaciado  $L_{HB}=L \cos \beta$  y ángulos de inclinación observados y calculados de las hojas de puentes de hidrógeno para la serie de cetodiamidas

	$L$ [nm]	$d$ [nm]	$\beta$ [°]	$L_{HB}$ [nm]	$\psi$ [°]	$\psi_{cal}$ [°]	$m$
CDA-1	2.51	2.40±0.04 1.70±0.03	75 75	2.42 2.42	90 44	90 41	0 4
CDA-2	2.76	2.26±0.04	75	2.67	58	60	2
CDA-3	3.01	3.07±0.05 1.98±0.04	90 75	3.01 2.91	0 43	— 41	— 4
CDA-4	3.27	3.26±0.05	90	3.27	0	—	—



cia entre hojas de puentes de hidrógeno de  $\sim 0.42\text{nm}$  (14), se puede calcular el ángulo de inclinación de dichas hojas, para distintos deslizamientos por medio de:

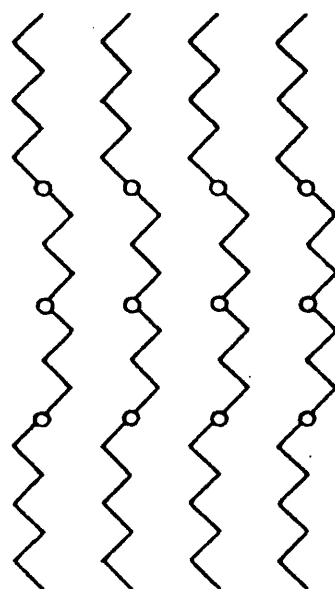
$$\psi_{\text{cal}} = \text{arc tg} \frac{0.42}{m/2 c_s \text{ sen } \beta} \quad |6|$$

Comparando estos valores de  $\psi_{\text{cal}}$ , con los valores obtenidos anteriormente para el ángulo  $\psi$ , se determina el número  $m$  correspondiente a la cizalla efectuada por las hojas de puentes de hidrógeno entre sí (Tabla III). Es de notar que los valores así obtenidos siempre corresponden a desplazamientos de un número par de unidades de cadena ( $m = 0, 2, 4$ ), en contraposición con los desplazamientos de la serie de diamidas que resultaban ser impares. Ello se debe a que en el caso de las diamidas, los puentes de hidrógeno se forman en el mismo plano del zig-zag de los átomos de carbono de las cadenas moleculares, mientras que en las cetodiamidas los puentes se forman en planos normales a los definidos por los átomos de carbono de las cadenas. Esta situación determina, que el empaquetamiento más eficaz esté definido por cizallas en las que  $m$  sea par.

En la Figura 11, se representa de forma esquemática el empaquetamiento de hojas de puentes de hidrógeno para las dos formas de la cetodiamida CDA-3. El esquema (a) corresponde a una situación de conformación simétrica sin cizalla, mientras que el (b) representa el caso extremo antisimétrico de máximo deslizamiento entre hojas adyacentes ( $m = 4$ ). La menor eficacia del empaquetamiento

a.

CDA-3  
m = 0



b.

CDA-3  
m = 4

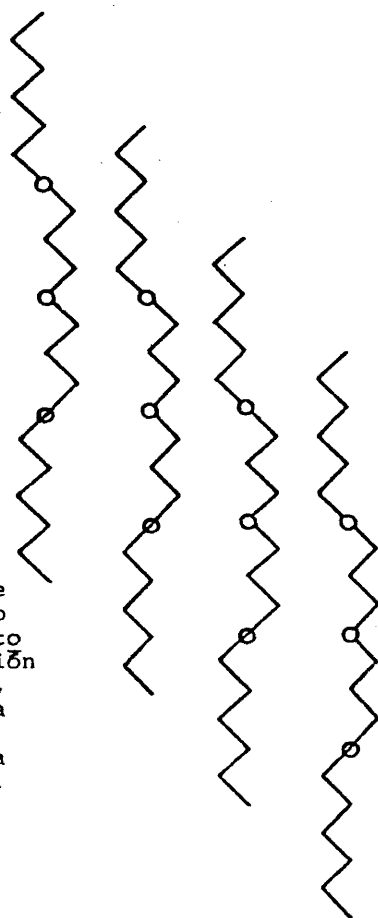


Fig. 11.

Esquema del empaquetamiento de hojas de puentes de hidrógeno para las dos formas de la ceto diamida CDA-3. a) Conformación simétrica sin cizalla ( $m=0$ ), b) Conformación antisimétrica de máxima cizalla ( $m=4$ ). Cada molécula pertenece a una hoja de puentes de hidrógeno.

del caso (b), puede estar compensada desde un punto de vista de energía mínima por la proximidad entre los grupos amido y el grupo cetónico central de hojas adyacentes.

### 3.1.3. Propiedades diamagnéticas de cadenas moleculares de corta longitud

Los valores experimentales de susceptibilidad diamagnética para las series de diamidas investigadas están recogidos en las tablas IV y V. Junto con los valores experimentales se han tabulado los valores de susceptibilidad molecular calculados a partir de la sistemática de incrementos atómicos desarrollada por Pascal (20). La diferencia entre los valores experimentales y calculados, en tanto por ciento, se ha representado por  $\Delta\chi_M$ . La Figura 12 ilustra la variación de la susceptibilidad molecular de ambas series en función del número  $n$  de unidades repetitivas  $-(CH_2)-$  del semitramo central de la cadena molecular. Si se excluye el valor de la diamida DA-0, que tiene un alto diamagnetismo anómalo con un  $\Delta\chi_M=2.16\%$ , el resto de la serie DA puede ajustarse según una recta de ecuación:

$$\chi_M = 2n \chi_p + b_p \quad |7|$$

(Línea continua A en la figura 12)

donde  $\chi_p$  representa la contribución diamagnética de los grupos  $CH_2$  centrales y  $b_p$  es la contribución asociada a los tramos finales  $CO-NH-R'$  de la cadena. La susceptibilidad molecular es por tanto proporcional al número de unidades repetitivas de la cadena y el factor de proporcionalidad  $\chi_p$  define una constante que se ha comprobado que caracteriza al estado físico del sistema (21,22,23). Así el valor obtenido para  $\chi_p = -0.140 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  es similar

TABLA IV

Valores de la susceptibilidad específica  $\chi_m$  y la susceptibilidad molecular  $\chi_M$  para la serie DA.  $\chi_M$ (Pascal) representa los valores calculados por métodos empíricos

	$-\chi_m \times 10^8$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$-\chi_M \times 10^9$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$-\chi_M$ (Pascal) $\times 10^9$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\chi_M = \frac{\chi_M - \chi_M(\text{Pascal})}{\chi_M(\text{Pascal})}$
DA-0	0.884 ±0.004	2.27 ±0.01	2.222	+ 2.16
DA-1	0.8763±0.0008	2.493±0.002	2.508	- 0.60
DA-2	0.878 ±0.003	2.745±0.009	2.793	- 1.72
DA-3	0.8950±0.0007	3.048±0.002	3.079	- 1.01
DA-4	0.9016±0.0009	3.324±0.003	3.364	- 1.19

TABLA V

Serie CDA

	$-\chi_m \times 10^8$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$-\chi_M \times 10^9$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$-\chi_M$ (Pascal) $\times 10^9$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\chi_M = \frac{\chi_M - \chi_M(\text{Pascal})}{\chi_M(\text{Pascal})}$
CDA-1	0.870±0.003	2.717±0.009	2.588	+ 4.98
CDA-2	0.853±0.001	2.905±0.003	2.873	+ 1.11
CDA-3	0.911±0.004	3.36 ±0.01	3.159	+ 6.36
CDA-4	0.871±0.003	3.45 ±0.01	3.444	+ 0.17

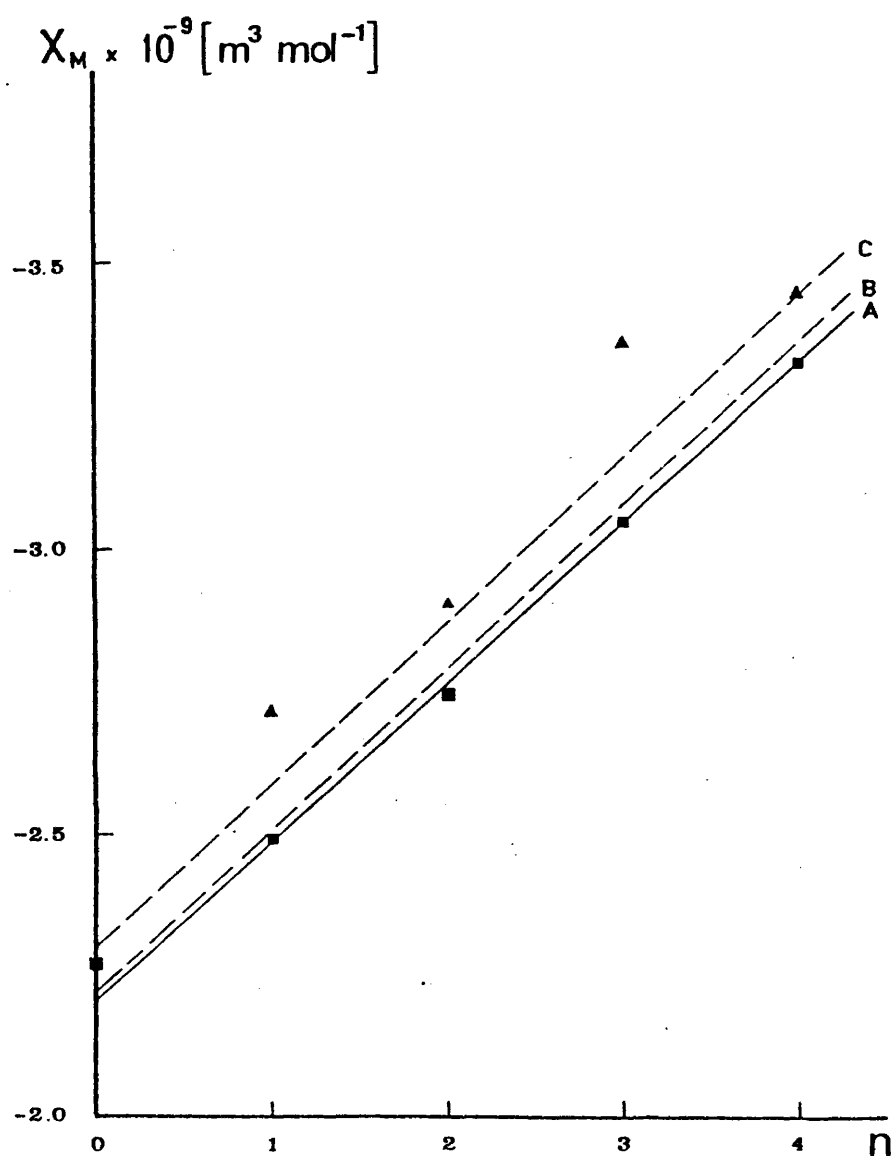


Fig. 12. Variación de la susceptibilidad molecular de la serie DA ( $\square$ ) y CDA ( $\triangle$ ) en función del número  $n$  de unidades repetitivas  $\text{CH}_2$  del semitramo central de la cadena.

al obtenido anteriormente en parafinas sólidas (23). La ordenada  $b_p$  por su parte, tiene un valor igual a  $-2.203 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Ambos valores son claramente inferiores a los calculados por el método de Pascal (línea de trazos B:  $\chi_p$  (Pascal) =  $-0.1428 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $b_p$  (Pascal) =  $-2.222 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) y también se encuentran por debajo de los valores típicos de hidrocarburos líquidos (24,25,26). Las diferencias existentes entre los valores experimentales y los calculados se pueden atribuir a la influencia de efectos intermoleculares, en el estado sólido -fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno- que modifican la simetría de la nube electrónica molecular. Estos resultados concuerdan con las investigaciones ya citadas sobre sistemas parafínicos en donde el paso del estado sólido al líquido también está asociado a incrementos correspondientes al esqueleto molecular  $\chi_p$  y a los finales de cadena  $b_p$ . La serie de cetodiamidas presenta un comportamiento totalmente diferente. Mientras que las cetodiamidas pares ( $n=\text{par}$ ) exhiben valores de susceptibilidad cercanos a la recta de Pascal (línea de trazos C en la figura 12), las impares presentan valores muy superiores a los calculados ( $\Delta\chi_M > 5\%$ ). Estos resultados sugieren de forma inmediata que la contribución debida a efectos intermoleculares debería ser menor en toda la serie de cetodiamidas que en la serie de diamidas (con la posible excepción del DA-O), y mucho menor en las cetodiamidas con  $n=\text{impar}$  que en las cetodiamidas pares.



### 3.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

#### 3.2.1. Relación entre la estructura y el diamagnetismo en cristales de diamidas

A excepción de la diamida DA-O, de la que se hará mención al final de este apartado, la serie de diamidas está caracterizada por empaquetamientos de moléculas en conformación extendida (zig-zag) formando planos de puentes de hidrógeno y por unos valores de susceptibilidad diamagnética inferiores a los calculados por el método de Pascal ( $\Delta\chi_M \sim -1\%$ ). Es decir, los valores de  $\chi_p$  y  $b_p$  obtenidos a partir de la expresión [7] son menores que los calculados. Como el método de Pascal, sólo contempla la contribución de fuerzas intramoleculares, los valores del bajo diamagnetismo molecular en diamidas, se pueden interpretar como debidos a una contribución adicional de fuerzas intermoleculares. Este resultado sugiere que tanto la contribución de los grupos  $\text{CH}_2$  centrales como la de los grupos adyacentes, al diamagnetismo molecular, responde a empaquetamientos moleculares de gran eficacia y regularidad, donde la contribución de fuerzas intermoleculares viene reforzada por la creación de pares de puentes de hidrógeno (Fig. 2). Los puntos de fusión recogidos en la figura 10, disminuyen gradualmente en función del número de unidades repetitivas de grupos  $(\text{CH}_2)_2$  del tramo central de la cadena. Esta disminución del punto de fusión, es de esperar que se deba a la menor contribución relativa a la energía de cohesión de los grupos polares amido cuando va aumentando la longitud total de la molécula (27). La diamida DA-1, se diferencia del resto de la serie DA, estructuralmente, en que la cizalla entre planos adyacentes no es de 3 unidades de cadena, sino de una sola unidad. Sin embargo, su diamagnetismo molecular no señala

ninguna variación frente al empaquetamiento regular de la serie. Una posible explicación de este resultado es como sigue: Dada la conformación trans de las cadenas moleculares en toda la serie, no aparecen irregularidades en los planos de puentes de hidrógeno. Por tanto, cualquier cizalla impar de unidades de cadena de una hoja con respecto a la adyacente, no da lugar a cambios apreciables desde el punto de vista del empaquetamiento y la contribución intermolecular al diamagnetismo no viene afectada sustancialmente.

La diamida DA-O representa una excepción de la serie no sólo por la exaltación de su diamagnetismo, sino también por su ll<sub>a</sub>mativamente bajo punto de fusión. Una explicación de ambos fenómenos puede basarse en que dada la posición contigua de los grupos amido en la molécula, se presentaría una mayor deslocalización electrónica por efecto de resonancia que sería responsable de la elevación del diamagnetismo. Al mismo tiempo dicho efecto produciría un debilitamiento de los enlaces de puente de hidrógeno dando lugar al bajo punto de fusión obtenido.

### 3.2.2. Influencia de la conformación y el empaquetamiento sobre el diamagnetismo de cristales de cetodiamidas

La configuración de una cetodiamida se diferencia de su diamida homóloga (idéntico n) tan solo en la inclusión de un grupo C=O en el tramo central de la cadena. Los incrementos calculados de susceptibilidad diamagnética (20), atribuyen a dicho grupo una contribución al diamagnetismo molecular de  $\chi_M (C=O) = -0,080 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Por lo tanto la recta de Pascal para la serie (línea C en la figura 12) resulta ser paralela a la de la serie de diamidas, con una contribución adicional en la ordenada en el origen igual a



$\chi_M$  (C=O). Es interesante hacer resaltar que los resultados experimentales evidencian una exaltación de los valores de susceptibilidad de toda la serie, en relación con el comportamiento de las diamidas. También hay que poner de manifiesto la diferenciación observada en el análisis comparativo de la susceptibilidad magnética y la temperatura de fusión, entre las cetodiamidas con  $n$ =par e impar. En efecto, para los miembros impares los valores de  $\Delta\chi_M$  son más elevados y los puntos de fusión son simultáneamente inferiores. Una primera posibilidad consistiría en tratar de relacionar ambos fenómenos y atribuirlos a una causa común que tuviera en cuenta diferencias estructurales entre cetodiamidas pares e impares. Sin embargo, se puede ofrecer una discusión que trata ambos fenómenos independientemente y que explica los datos experimentales partiendo de principios estructurales comunes.

Se va a considerar exclusivamente una de las dos formas cristalinas existentes en las cetodiamidas impares como responsable de la exaltación del diamagnetismo. Dado que en ambas cetodiamidas impares, la forma más inclinada es la más predominante, parece permisible atribuir a esta forma una influencia mayor. El hecho de que existan inclinaciones moleculares distintas se atribuye a que la diferencia de energía entre ambas no exceda a  $5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$  (17). Otro punto a analizar, es el hecho de que la estructura simétrica (Fig. 7a) se observe exclusivamente en las diamidas CDA-3 y CDA-4. Estas dos cetodiamidas poseen el tramo central más largo de la serie, por lo tanto se favorece la flexibilidad que dicha estructura necesita para realizar la completa saturación de los puentes de hidrógeno (28,15).

Con los modelos moleculares así discutidos es posible establecer una correlación entre el grado de inclinación de las hojas de puentes de hidrógeno y la exaltación del diamagnetismo  $\Delta\chi_M$ . Así la figura 13, ilustra el crecimiento exponencial de  $\Delta\chi_M$  en función del número  $m$  de unidades de cadena que intervienen en la cizalla. Tomando como referencia la cetodiamida CDA-4, en la cual no se detecta ninguna cizalla molecular entre hojas adyacentes (Fig. 11a), se observa que en relación con el comportamiento de las diamidas, en vez de tener un  $\Delta\chi_M$  negativo, su valor es de  $\Delta\chi_M \sim +0,2\%$ . Cabe pensar que esta pequeña elevación del diamagnetismo pueda estar asociada con el efecto de separación entre moléculas adyacentes debido a la conformación torsionada de las mismas. Esta contribución tiene que prevalecer a lo largo de toda la serie, aunque solapada por el efecto más acusado de la cizalla entre hojas de puentes de hidrógeno. La Figura 11b representa esquemáticamente la doble influencia de la cizalla y de la conformación irregular de las moléculas en el incremento de las distancias intermoleculares, contribuyendo, como consecuencia, a una reducción en el término paramagnético independiente de la temperatura y provocando la exaltación observada del diamagnetismo molecular. Otro factor a tener en cuenta es la posible influencia del grado de desorden de la superficie laminar. Investigaciones previas sobre cambios de estado en parafinas (23) y sobre mezclas sólidas binarias de parafinas y ácidos dicarboxílicos con distinta longitud de cadena (29), han detectado exaltaciones del diamagnetismo del orden de  $\Delta\chi_M \sim 2\%$ . La figura 14 representa el modelo propuesto por Baltá et al (29) en el que se indica cómo una pequeña proporción de moléculas de mayor longitud en un sistema monodisperso de moléculas más cortas altera el orden

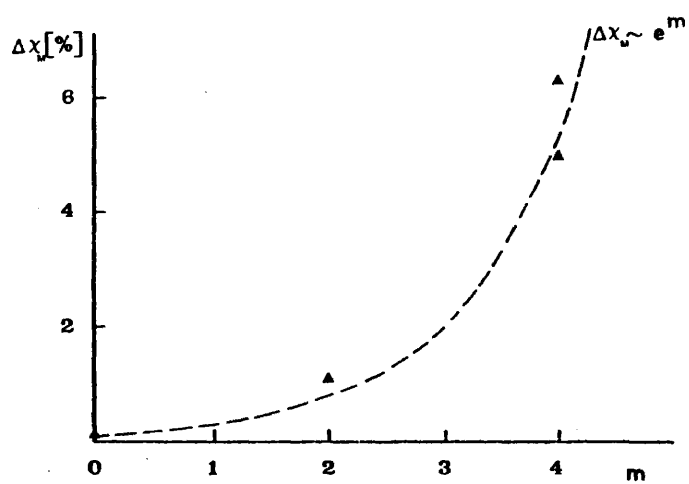


Fig. 13. Variación exponencial de  $\Delta x_M$  en función del número  $m$  de unidades de cadena que intervienen en la cizalla.

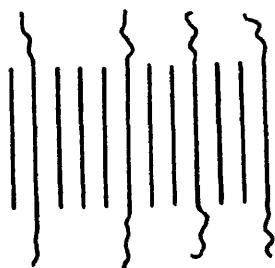


Fig. 14. Modelo propuesto por Baltá et al. (29) para mezclas sólidas binarias de moléculas con distinta longitud de cadena.

en los planos basales provocando una desviación de la ley de aditividad de Wiedemann. Cabría pues pensar que, en la serie de cetodiamidas, la observada exaltación del diamagnetismo que se ha asociado con el grado de cizalla entre hojas de puentes de hidrógeno, se vea favorecida por el hecho de que existan pequeñas irregularidades en la cizalla dando lugar a un cierto desorden en la superficie laminar.

La energía de cohesión, que mantiene a las moléculas en el interior de un cristal, es uno de los factores que determinan su punto de fusión. Algunos autores (22), han relacionado la contribución de efectos intermoleculares a  $\chi_M$  con la energía de cohesión. Partiendo de estas ideas y dado el comportamiento anómalo, tanto de los puntos de fusión como de los valores de susceptibilidad diamagnética, de la serie CDA resulta tentador relacionar ambas magnitudes. Sin embargo, dado que el cálculo de la energía de cohesión se realiza por medio de un sistema de incrementos empíricos (30) que sólo tiene en cuenta los grupos funcionales de átomos presentes, no parece que este procedimiento pueda explicar las po-

sibles discrepancias entre los miembros de una misma serie. Así, por ejemplo, el cálculo de las energías de cohesión de las cetodiamidas ofrece una variación lineal uniformemente creciente con el número de grupos  $\text{CH}_2$  que se incorporan a la cadena, lo cual no tiene paralelismo en las diferencias de comportamiento diamagnético entre los elementos pares e impares de la serie. Aun suponiendo que se pudiera calcular de forma exacta la energía de cohesión de cada miembro y se estableciese una relación entre dicha energía y las contribuciones intermoleculares al diamagnetismo, la variación de los puntos de fusión debería seguir siendo considerada de forma independiente. Esto se justifica debido a que la energía de cohesión no es el factor principal que determina el punto de fusión, pues entendido éste como punto donde se produce la ruptura de un sistema vibrante altamente organizado, su causa se ha atribuido a los modos vibracionales en el interior del cristal (30). Diferentes modos de vibración explicarían el conocido fenómeno de variación alternate de los puntos de fusión entre elementos con cadenas pares e impares de una serie homóloga. En la serie CDA, la diferente paridad del semitramo central de la cadena sería la responsable de la depresión observada en los puntos de fusión de los miembros impares, puesto que se considera que los grupos pesados amido y el grupo  $\text{C}=\text{O}$  central actúan como puntos de anclaje de las vibraciones. Otro aspecto es el doble punto de fusión encontrado en las cetodiamidas impares. Kitaigorodskii (16) ha puesto de manifiesto el hecho de que las diferencias en el empaquetamiento molecular pueden modificar levemente el punto de fusión de un determinado compuesto. Según esto, la pequeña variación ( $6-8^\circ\text{C}$ ) entre los dos puntos de fusión de cada cetodiamida podría confirmar la presencia propuesta de dos formas

cristalinas con empaquetamientos diferentes.

En resumen, se ha presentado una explicación microestructural para los valores experimentales de susceptibilidad diamagnética de las series investigadas. La contribución intermolecular al diamagnetismo, origen de las desviaciones detectadas de la ley de Pascal, parece responder a criterios de mayor o menor eficacia en el empaquetamiento determinado fundamentalmente por las conformaciones moleculares y por la cizalla entre hojas de puentes de hidrógeno. De forma independiente se han discutido también las temperaturas de fusión atribuyendo la mayor influencia a los diferentes modos vibracionales que las moléculas adoptan en el interior del cristal. Diferencias de empaquetamiento sólo causarían pequeñas variaciones en el punto de fusión.

#### REFERENCIAS

1. P. Spadon, A. del Prá y D.R. Rueda, Makromol. Chem., 180, 1807 (1979)
2. P. Spadon, D.R. Rueda y A. del Prá, Macromolecules, 12, 1121 (1979)
3. F.J. Baltá Calleja, Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fis. y Nat., Madrid, 59, 71 (1965)
4. F.J. Baltá Calleja y A. Keller, J. Polymer Sci., A2, 2171 (1964)
5. F. Kohlbeck y E.M. Hörl, J. Appl. Cryst., 9, 28 (1976)
6. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. II, Kynoch Press, Birmingham (1972)
7. D.R. Rueda y J. Fayos, European Polymer J., 18, 1 (1982)
8. C.W. Bunn y E.V. Garner, Proc. Roy. Soc., A189, 39 (1947)
9. D.R. Holmes, C.W. Bunn y D.J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159 (1955)
10. D.S. Trifan y J.F. Terenzi, J. Polymer Sci., 28, 443 (1958)
11. Y. Kinoshita, Makromol. Chem., 33, 1 (1959)
12. G.N. Ramachandran y V. Sasisekharan, Advan. Protein Chem. 23, 284 (1968)
13. L. Pauling y R.B. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 39, 253 (1953)
14. Y. Kinoshita, Makromol. Chem., 33, 21 (1959)
15. D.C. Vogelsong, J. Polymer Sci., A1, 1055 (1963)
16. A.I. Kitaigorodskii, "Molecular Crystals and Molecules", Academic Press, New York (1973)
17. A.T. Hagler y L. Leiserowitz, J. Am. Chem. Soc., 100, 5879 (1978)

18. R.F. Stepaniak, A.Garton, D.J. Carlsson y D.M. Wiles,  
J. Polymer Sci., Polymer Physics Edition, 17, 987 (1979)
19. A.Keller,  
Phil. Mag., 6, 329 (1961)
20. P. Pascal, A.Pacault, J. Hoarau,  
Compt. Rendus, 233, 1078 (1951)
21. F.J. Baltá Calleja, R. Hosemann y W.Wilke,  
Trans. Faraday Soc., 61, 1912 (1965)
22. F.J. Baltá Calleja y J.M. Barrales,  
J. Macromol. Sci. Phys., 6, 387 (1972)
23. F.J. Baltá Calleja, K.D. Berling, H. Cacković, R. Hosemann y  
J. Loboda-Cacković,  
J. Macromol. Sci. Phys., 12, 383 (1976)
24. V.G.G. Trew,  
Trans. Faraday Soc., 49, 604 (1953)
25. W.R. Angus, G.I.W. Llewelyn y G.Scott,  
Trans. Faraday Soc., 55, 887 (1959)
26. S. Broersma,  
J. Chem. Phys., 17, 873 (1949)
27. H.F. Herbrandson y F.C. Nachod,  
"Determination of organic structures by Physical Methods",  
Academic Press, New York, Vol. I, 3 (1955).
28. T.Ishikawa, S.Nagai y N. Kasai,  
J. Polymer Sci., Polymer Physics Edition, 18, 291 (1980)
29. F.J. Baltá Calleja, H. Cacković, R. Hosemann y J. Loboda-Cacković,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 34, 127 (1976)
30. C.W. Bunn  
J. Polymer Sci., 16, 323 (1955)



TABLA IIa

Espaciados observados  $d_0$ , intensidades estimadas  $I_0$ , espaciados calculados  $d_c$  e índices que se asignan a cada reflexión para la diamida DA-O.

$d_0$ [nm]	$I_0^{(*)}$	$d_c$ [nm]	hkl
<u>meridiano</u>			
1.53	FF	1.529	001
0.764	DD	0.764	002
0.508	D	0.509; 0.505	003; 0 $\bar{1}$ 3
0.321	D	0.321	011
<u>ecuador</u>			
~ 0.44 (ancha)	M	0.443	100
0.409	D	0.410	103
<u>diagonal</u>			
0.377	F	0.379	010
0.343	D	0.343; 0.343; 0.341	$\bar{1}\bar{1}2$ ; $\bar{1}\bar{1}1$ ; 0 $\bar{1}6$
0.321	D	0.319	$1\bar{1}2$

(\*) Abreviaturas utilizadas: FF, muy fuerte; F, fuerte; M, media; D, débil; DD, muy débil.

TABLA IIb

Diamida DA-1

$d_0$ [nm]	$I_0$	$d_c$ [nm]	hkl
<u>meridiano</u>			
2.25±0.04 (SAXS)	FF	2.299	001
1.17	DD	1.149	002
0.773	F	0.766	003
0.578	F	0.575	004
0.458	D	0.460	005
0.413	D	0.411	012
0.384	F	0.383; 0.382	006; 013
0.346	D	0.349	014
0.329	DD	0.328	007
0.314	DD	0.318	015
0.228	DD	0.230	0010
<u>ecuador</u>			
~ 0.44 (ancha)	FF	0.442; 0.454; 0.435	100; 102; 103
<u>diagonal</u>			
0.379	M	0.381	$\bar{1}02$
0.347	D	0.346	$\bar{1}03$
0.268	D	0.267	116
0.249	D	0.251; 0.250	109; 117
0.235	DD	0.236; 0.234	$\bar{1}07$ ; 118

TABLA IIc

Diamida DA-2

$d_0$ [nm]	$I_0$	$d_c$ [nm]	hkl
<u>meridiano</u>			
1.99±0.4 (SAXS)	FF	1.980	001
1.01	F	0.990	002
0.667	D	0.660	003
0.495	M	0.495	004
0.334	F	0.335;0.330	011;006
0.299	DD	0.297	012
0.283	D	0.283;0.282	007;019
0.237	M	0.237;0.238	014;025
0.197	DD	0.198;0.200	00 10;021
<u>ecuador</u>			
~ 0.44 (ancha)	F	0.442;0.440	100;104
0.237	D	0.238	210
0.221	DD	0.221	200
<u>diagonal</u>			
0.393	M	0.394;0.396	105;101
0.378	FF	0.378;0.381	010;112
0.351	F	0.350;0.351;0.348	102;114;103
0.312	D	0.312;0.311;0.310	115;114;103
0.262	DD	0.262;0.264	111;013
0.252	DD	0.252	11 10
0.227	DD	0.227;0.227	212;127
0.187	DD	0.189	020

TABLA II d

Diamida DA-3

$d_0$ [nm]	$I_0$	$d_c$ [nm]	hkl
<u>meridiano</u>			
2.16±0.04 (SAXS)	FF	2.168	001
1.09	F	1.084	002
0.724	D	0.723	003
0.542	M	0.542	004
0.433	D	0.434	005
0.338	D	0.338	011
0.310	DD	0.310; 0.309	007; 019
0.271	DD	0.271; 0.272	008; 013
0.228	D	0.228; 0.224; 0.228	024; 015; 0112
0.198	DD	0.197; 0.199	0011; 021
<u>ecuador</u>			
~ 0.44 (ancha)	F	0.442	100
0.228	DD	0.231; 0.227	201; 208
0.214	DD	0.211; 0.213	201; 107
<u>diagonal</u>			
0.413	DD	0.414	105
0.390	D	0.386; 0.383	017; 111
0.378	F	0.378; 0.382	010; 112
0.369	D	0.370	113
0.354	M	0.353; 0.358	111; 102
0.319	D	0.320	103
0.269	DD	0.267	109
0.238	DD	0.238	202
0.228	DD	0.230	119
0.196	DD	0.196; 0.195	108; 1111

TABLA IIe

Diamida DA-4

$d_0$ [nm]	$I_0$	$d_c$ [nm]	hkl
<u>meridiano</u>			
2.36±0.04 (SAXS)	FF	2.343	001
1.17	F	1.171	002
0.779	D	0.781	003
0.585	DD	0.586	004
0.468	M	0.469	005
0.416	D	0.414	011
0.340	M	0.339	011
0.306	D	0.306	012
0.292	D	0.293	008
0.277	DD	0.277;0.275	013;011
0.229	D	0.230;0.229	015;013
0.213	DD	0.213;0.212	0011;016
0.199	D	0.198;0.196	021;017
0.178	DD	0.180;0.178	0013;021
<u>ecuador</u>			
~ 0.412 (ancha)	F	0.445	100
0.239	DD	0.237	210
<u>diagonal</u>			
0.412	D	0.406	101
0.390	DD	0.389	106
0.376	F	0.376;0.379	010;111
0.354	F	0.351;0.357	107;114
0.320	M	0.320;0.318	116;117
0.239	DD	0.238	202
0.229	D	0.229;0.229	212;013

121

4. ESTRUCTURA Y DIAMAGNETISMO  
DE POLIETILENO LAMINAR

En el presente capítulo se han investigado una serie de muestras de PE, caracterizadas fundamentalmente por su diferente concentración de defectos moleculares distribuidos de forma estadística a lo largo de las cadenas poliméricas. Dichas irregularidades de cadena influyen decisivamente sobre el grado de perfección cristalina del sólido polimérico y, junto con otros factores, determinan la fracción de material cristalizado (grado de cristalinidad) que se obtiene durante el proceso de solidificación a partir del estado fundido. Investigaciones previas (1), realizadas en muestras similares, han puesto en evidencia el hecho de que los defectos se localizan preferentemente en las denominadas zonas amorfas interlaminares, si bien dentro de las laminillas cristalinas la generación de defectos conformacionales de cadena permite alojar una pequeña proporción de defectos de cadena.

La investigación descrita en este capítulo tiene dos objetivos prioritarios. En primer lugar, se ha intentado separar las distintas contribuciones a la susceptibilidad específica, de las fases amorfa y cristalina, para inmediatamente después discutir la influencia que pueda ejercer la inclusión de defectos dentro de cada una de dichas fases. Dado que los defectos de cadena en la fase cristalina se asocian con defectos conformacionales y teniendo en cuenta que en el capítulo precedente dedicado a cristales moleculares se ha puesto en evidencia la relación existente entre las contribuciones intermoleculares al diamagnetismo y ciertos cambios en la conformación molecular, se trata de comprobar si esa relación sigue siendo detectable en un polímero semicristalino como el PE. En segundo lugar, se hace un estudio de la transición de fase, sólido

líquido, a partir de medidas de susceptibilidad diamagnética. Con los datos obtenidos se discuten distintos modelos que han sido propuestos para la fase desordenada de polímeros condensados.

#### 4.1. RESULTADOS

##### 4.1.1. Investigación de laminillas cristalinas aisladas

A diferencia de los cristales moleculares, los sólidos poliméricos, como el PE, presentan una estructura laminar alternante de regiones ordenadas (laminillas cristalinas) y desordenadas (zonas "amorfas"). Es interesante obtener información acerca de la contribución al diamagnetismo de las laminillas cristalinas y comparar esos resultados con los estudios previos realizados en sistemas de largas cadenas parafínicas. Un paso previo exigiría la disgregación del polímero y la eliminación de la fase desordenada. Sin embargo, un polímero en masa no es disgregable debido a su propia naturaleza física; es decir, al estar compuesto por macromoléculas lineales, la componente no cristalina incluye segmentos de moléculas que también pertenecen a las laminillas cristalinas adyacentes, ya sea por medio de plegados, cilios o moléculas interconectantes. Una posible solución al problema y teniendo como objetivo el estudio estructural, se ha conseguido mediante degradación química selectiva del sólido polimérico por agentes oxidantes tales como el ácido nítrico fumante (ANF). El ANF tiene la propiedad de digerir preferentemente las regiones de cadenas desordenadas entre laminillas adyacentes, dejando libres las laminillas cristalinas. Este procedimiento, sin embargo, tiene el inconveniente de fijar grupos químicos a los segmentos de cadena que componen las lamini-



llas. De forma predominante se incluyen grupos carboxilo  $\text{COOH}$  (2). Dado que la presencia de estos grupos atómicos afecta de forma decisiva al diamagnetismo del sistema, es aparentemente imposible determinar la contribución al diamagnetismo de las laminillas cristalinas disgregadas. No obstante el estudio de la susceptibilidad diamagnética del PE degradado ofrece una valiosa información sobre la estructura de los segmentos moleculares de las laminillas cristalinas y sobre la naturaleza de los grupos terminales permitiendo confirmar datos obtenidos mediante otras técnicas. En la Tabla I se resumen las características de las muestras investigadas así como los resultados obtenidos. El PE, después de un prolongado tiempo de tratamiento, puede considerarse transformado, en primera aproximación, en un agregado de laminillas cristalinas compuestas por ácidos dicarboxílicos lineales de considerable longitud. Los tiempos de ataque que se han empleado en cada muestra, corresponden al instante en que la fase desordenada ha desaparecido. La longitud molecular media se ha calculado, a partir de los datos de tamaño de cristal (3), teniendo en cuenta que el estudio de diagramas de difracción de las laminillas disgregadas demuestra que la superficie de las mismas se corresponde con planos cristalográficos (201), es decir, las cadenas moleculares están inclinadas en relación con los planos basales (4). Considerando la celdilla unitaria ortorrómbica del PE ( $a = 0.740 \text{ nm}$ ;  $b = 0.493 \text{ nm}$ ;  $c = 0.254 \text{ nm}$ ), se deduce un ángulo de inclinación de  $34.5^\circ$ . El número aproximado  $n$  de unidades  $\text{CH}_2$  que integran la cadena molecular de los ácidos dicarboxílicos resultantes, se obtiene del cociente entre la longitud molecular  $L$  y la distancia entre dos unidades repetitivas  $\text{CH}_2$ . En la figura 1 se ilustra la susceptibilidad específica de tres de las muestras de

TABLA I

Tiempo de tratamiento  $t$ , tamaño de cristal  $\ell_t(3)$ , longitud molecular  $L$ , número de unidades  $\text{CH}_2$  de la cadena molecular  $n$  y susceptibilidad específica experimental  $\chi_m$  de PE tratado con ANF. También se incluye el valor de susceptibilidad específica del ácido dicarboxílico correspondiente y el valor de susceptibilidad incluyendo un grupo  $\text{NO}_2$ .

muestra original	6	8	9
$t$ [h]	32	60	160
$\ell_t$ [nm]	14.2	9.2	8.0
$L$ [nm]	17.2	11.2	9.7
$n$	133	86	74
$\chi_m \times 10^{-8} [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$	0.981	0.966	0.956
$\chi_m \times 10^{-8}$ (ácido dicarboxílico)	0.996	0.983	0.978
$\chi_m \times 10^{-8}$ (ácido + $\text{NO}_2$ )	0.984	0.967	0.960

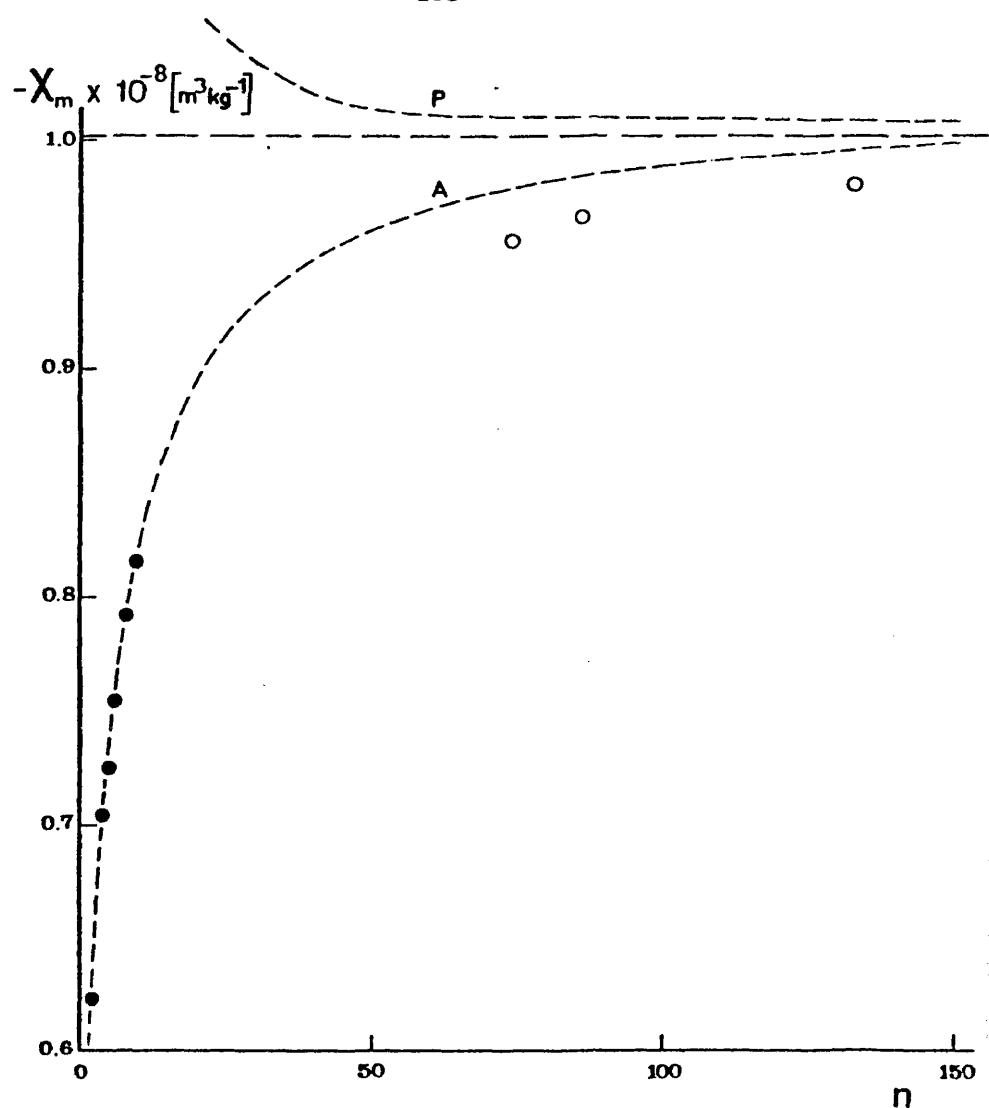


Fig. 1. Susceptibilidad específica  $\chi_m$  de las tres muestras de PE tratadas con ANF (o) en función del número  $n$  de unidades de cadena molecular. Las curvas hiperbólicas A y P representan, respectivamente, la curva extrapolada a partir de datos experimentales de ácidos dicarboxílicos (●) y la curva correspondiente a parafinas.

PE tratadas con ANF (círculos blancos) en función del número  $n$  de unidades de cadena molecular. La curva hiperbólica A de trazo discontinuo representa la curva de extrapolación obtenida a partir de los datos experimentales de susceptibilidad específica de ácidos dicarboxílicos (círculos negros) recogidos en la Tabla V del capítulo 2. Dicha curva tiene como expresión analítica:

$$\chi_m = \frac{n \chi_p + b_p}{n M_1 + M_2} \quad |1|$$

en donde  $\chi_p$ , como siempre, representa la contribución al diamagnetismo molecular de cada grupo  $\text{CH}_2$  y  $b_p$  la de los grupos  $\text{COOH}$  finales. Por su parte  $M_1$  y  $M_2$  son las masas moleculares de esos mismos grupos atómicos. Cuando  $n \rightarrow \infty$ ,  $\chi_m \rightarrow \chi_p/M_1$ , es decir para  $n$  creciente la curva se aproxima asintóticamente al valor de la susceptibilidad específica de una cadena parafínica de longitud infinita. En la figura 1 se observa que los valores experimentales del PE degradado están por debajo de la curva A. Este resultado indica, en primer lugar, la ausencia de un carácter parafínico de sus cadenas moleculares ya que, en este caso, su comportamiento magnético vendría reflejado por una curva hiperbólica decreciente con la misma asíntota horizontal (curva P en Fig. 1). El carácter hiperbólico creciente de las muestras de PE degradadas se debe a que en la ec. |1|,  $[\chi_p/M_1 - b_p(\text{grupos finales})/M_2(\text{grupos finales})] > 0$ . Ya que el sistema está compuesto fundamentalmente por segmentos moleculares  $\text{CH}_2$  cuya longitud media se conoce, con grupos carboxilo finales, la depresión de susceptibilidad magnética con respecto a la curva |1| se puede explicar postulando la aparición de otros grupos áto-

micos de menor susceptibilidad específica. En efecto medidas de espectroscopía IR (2) evidencian la presencia de otros grupos moleculares tales como el  $\text{NO}_2$  (2). Suponiendo la presencia de un grupo  $\text{NO}_2$  por molécula, se obtiene un acuerdo aceptable entre valores calculados y experimentales (Tabla I). Otros autores (5) han calculado la proporción de grupos  $\text{NO}_2$  en función de grupos  $\text{COOH}$  y sus resultados son inferiores a los establecidos en este estudio. Sin embargo, admitiendo la presencia adicional de otros grupos atómicos (5), tales como el  $-\text{O}-\text{NO}_2$ , su contribución al diamagnetismo molecular permitiría reducir la proporción de grupos  $\text{NO}_2$  mejorando el acuerdo con los resultados experimentales de susceptibilidad. La información que facilita esta investigación pone de manifiesto las posibilidades estructurales que el estudio de la susceptibilidad diamagnética de un compuesto determinado ofrece como técnica analítica auxiliar. En lo que sigue, sin embargo, centraremos nuestra investigación en PE sin degradar, para evitar la complejidad que la incorporación de nuevos grupos atómicos confiere al sistema.

#### 4.1.2. Determinación del grado de cristalinidad de las muestras de PE.

Considerando el PE como un sistema bifásico, el concepto de cristalinidad refleja la proporción de masa de material cristalino presente en el conjunto del sólido polimérico. El grado de cristalinidad es un parámetro muy útil cuando se compara materiales poliméricos con una textura similar. Sin embargo, los valores numéricos obtenidos utilizando métodos distintos han de tratarse con cierta precaución. Entre los métodos más utilizados para la determinación

nación de la cristalinidad se pueden citar: la separación de las contribuciones de la intensidad difractada de rayos X por las regiones cristalinas y las desordenadas (6), la determinación de coeficientes de absorción específicos en espectroscopía infrarroja (7), los cambios de las entalpías de fusión y capacidades caloríficas (8), y la determinación de densidades macroscópicas (9). En PE se ha comprobado que existe un buen acuerdo entre los valores calculados de cristalinidad mediante técnicas de rayos X, IR y densidad (10). La Tabla II recoge los valores experimentales de la densidad, junto con los valores calculados (11) para las densidades de las fases cristalina,  $\rho_c$ , y amorfa,  $\rho_a$ . En dicho trabajo se establece la dependencia de las densidades cristalina y amorfa para diversas muestras de PE (algunas coincidentes con el presente trabajo) y para dos intervalos de subenfriamiento diferentes (Fig. 2) en función de la concentración de defectos  $\epsilon$ . La forma de cristalización de uno de dichos intervalos (B), coincide con el procedimiento empleado en la preparación de muestras de PE de esta Memoria. En la Tabla II se puede apreciar cómo la concentración creciente de defectos de cadena en las macromoléculas conduce a una disminución gradual de  $\rho_c$ , influencia que se hace mucho más ostensible en la densidad amorfa  $\rho_a$ . Este resultado anticipa una exclusión preferente de los defectos de la red cristalina. Asimismo, el elevado valor alcanzado por  $\rho_a$  en las muestras más lineales ofrece una idea del alto grado de ordenación que, a veces, puede existir en la llamada fase amorfa o desordenada.

Utilizando el concepto de dos fases y admitiendo la aditividad de las densidades cristalina y amorfa se tiene que:

TABLA II

Concentración de defectos  $\epsilon$ , densidad experimental  $\rho$ , densidad cristalina  $\rho_c$ , densidad amorfa  $\rho_a$ , y cristalinidad  $\alpha$  calculada para las muestras investigadas.

Muestra	$\epsilon/100\text{ C}$	$\rho(\text{kg m}^{-3})$	$\rho_c(*) (\text{kg m}^{-3})$	$\rho_a(*) (\text{kg m}^{-3})$	$\alpha$
1	0.17	963.5 $\pm$ 0.5	983	911	74.5
2	1.76	919.0 $\pm$ 0.5	974	886	39.5
3	2.53	912.0 $\pm$ 0.5	970	879	38.5
4	3.04	906.0 $\pm$ 0.5	966	879	33.0
5	0.29	976.0 $\pm$ 0.5	982	910	92.0
6	1.81	954.0 $\pm$ 0.5	973	885	80.0
7	2.63	932.5 $\pm$ 0.5	971	896	51.0
8	3.49	922.0 $\pm$ 0.5	965	873	55.5
9	6.90	883.5 $\pm$ 0.5	956	870	17.5

(\*) Ref. 11

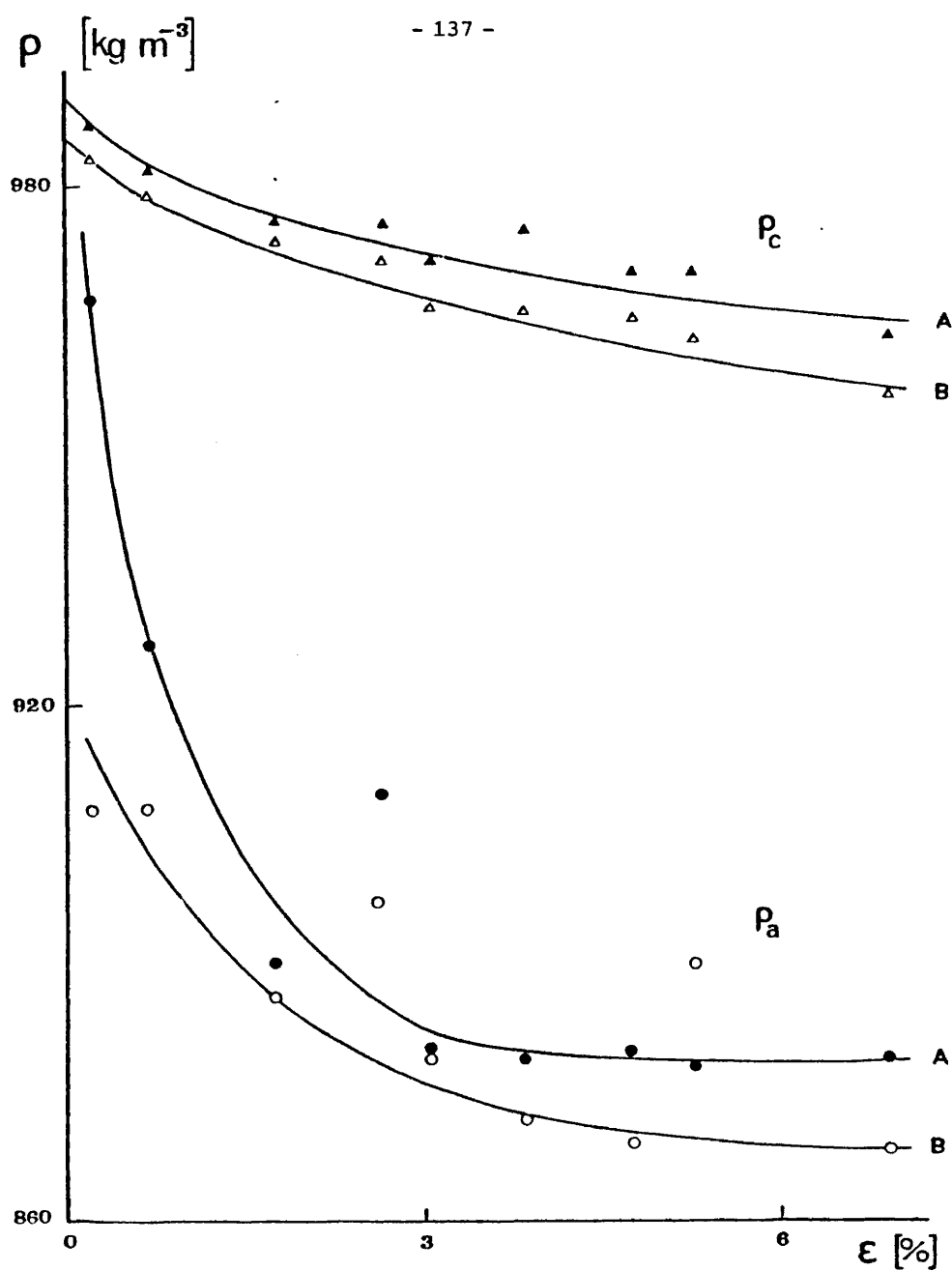


Fig. 2. Variación de la densidad cristalina  $\rho_c$  y la densidad amorfa  $\rho_a$  en función de la concentración de defectos  $\epsilon$ . (Ref. 11)



$$\rho^{-1} = \alpha \rho_c^{-1} + (1-\alpha) \rho_a^{-1} \quad |2|$$

de donde inmediatamente se deriva la expresión para la cristalinidad (4):

$$\alpha = \frac{\rho^{-1} - \rho_a^{-1}}{\rho_c^{-1} - \rho_a^{-1}} \quad |3|$$

Los valores de cristalinidad calculados mediante |3| están también recogidos en la Tabla II. Se puede constatar, como ya se había indicado, una clara disminución de la cristalinidad al aumentar los defectos de cadena. Así para las muestras más lineales (números 1,5,6) se obtienen valores que oscilan en torno al 80% de cristalinidad, mientras que para la muestra número 9, con  $\epsilon = 6.9$ , su cristalinidad sólo alcanza el 17.5%.

#### 4.1.3. Tamaño de cristal termodinámico

Los valores de la temperatura de fusión  $t_f$ , facilitan información sobre la naturaleza cristalina del polímero, especialmente sobre el tamaño del cristal en la dirección molecular. Si se adopta el criterio tradicional de medir puntos de fusión con un grado de calentamiento pequeño para acercarse lo más posible a condiciones de equilibrio termodinámico, resulta que las laminillas del polímero pueden sufrir considerables transformaciones durante este proceso. Por el contrario, un calentamiento rápido que minimice dichos cambios, puede producir que exceda el verdadero punto de fusión por fenómenos de retraso térmico. Es necesario adoptar un compromiso para minimizar ambos problemas y normalmente se toma

como solución mejor, un grado de calentamiento entre 8 y 10°C min<sup>-1</sup> (12). Las temperaturas de fusión de las muestras de PE están recogidas en la Tabla III. Dado que el espesor de los microcristales es función de la temperatura de cristalización, el punto de fusión de los cristales se puede explicar en base a consideraciones termodinámicas. La condición termodinámica para que exista equilibrio entre las fases sólida y líquida en el punto de fusión es que coincidan sus entalpías libres específicas:

$$g = u + pv - Ts \quad |4|$$

en donde u, v y s son respectivamente, la energía interna, volumen y entropía, por unidad de masa. Si se considera un sólido de espesor infinito, tendrá un punto de fusión  $T_f^0$ . Al suponerle dividido en laminillas cristalinas de espesor,  $\ell$ , aumenta la superficie específica de los cristales y por tanto aumenta la entalpía libre de superficie. Esto se traduce en una depresión del punto de fusión  $T_f$  que viene reflejada en la expresión de Thomson:

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2 \sigma_e}{\ell \Delta H_c^\infty \rho_c} \right) \quad |5|$$

la cual permite calcular el tamaño de cristal  $\ell$  de todas las muestras de PE, una vez conocido:

$T_f$ : temperatura de fusión de la muestra en grados K  
(Tabla III)

$T_f^0$ : temperatura de fusión de un cristal de PE de tamaño infinito (= 418.5 K (13))

TABLA III

Temperaturas de fusión  $t_f$  y tamaños de cristal  $l_t$  calculados para las muestras de PE.

Muestra	$t_f$ (°C)	$l_t$ (nm)
1	133.0±0.5	18.6
2	117.5±0.5	8.4
3	113.0±0.5	7.2
4	107.5±0.5	6.2
5	131.5±0.5	16.6
6	119.0±0.5	8.9
7	109.0±0.5	6.5
8	108.5±0.5	6.4
9	86.0±0.5	4.1

$\sigma_e$ : energía libre de superficie ( $= 7.9 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$  (14))

$\Delta H_C^\infty$ : Entalpía de fusión de un cristal de PE de tamaño infinito ( $= 2.9 \times 10^5 \text{ Jkg}^{-1}$  (15))

$\rho_c$ : densidad de la fase cristalina (Tabla II)

Los valores de los tamaños de cristal calculados mediante [5], están recogidos en la Tabla III

En la Fig. 3 se puede observar la disminución gradual del espesor de los cristales laminares al aumentar el número de defectos de cadena  $\epsilon$ . Excepto para PE lineal dicho espesor es mayor que la separación promedio,  $\sim \epsilon^{-1}$ , entre defectos de cadena vecinos, a lo largo de la macromolécula (línea de puntos de la figura 3). Este resultado sugiere que una proporción de defectos que en principio no son cristalizables, penetra sin embargo en el interior de la red cristalina (1) o bien que la distribución de ramas se desvía de una distribución estructuralmente regular generando apiñamientos locales de defectos que permiten longitudes mayores de secuencias cristalizables.

#### 4.1.4. Efecto de la temperatura sobre las propiedades físicas del PE

Es un hecho conocido que las propiedades físicas de los polímeros cristalinos generalmente se alteran cuando se calientan a temperaturas en las cercanías del punto de fusión. Estas alteraciones físicas están relacionadas con cambios morfológicos que indican la presencia de un equilibrio termodinámico metaestable del sólido polimérico. Los fenómenos que pueden ocurrir se pueden clasificar

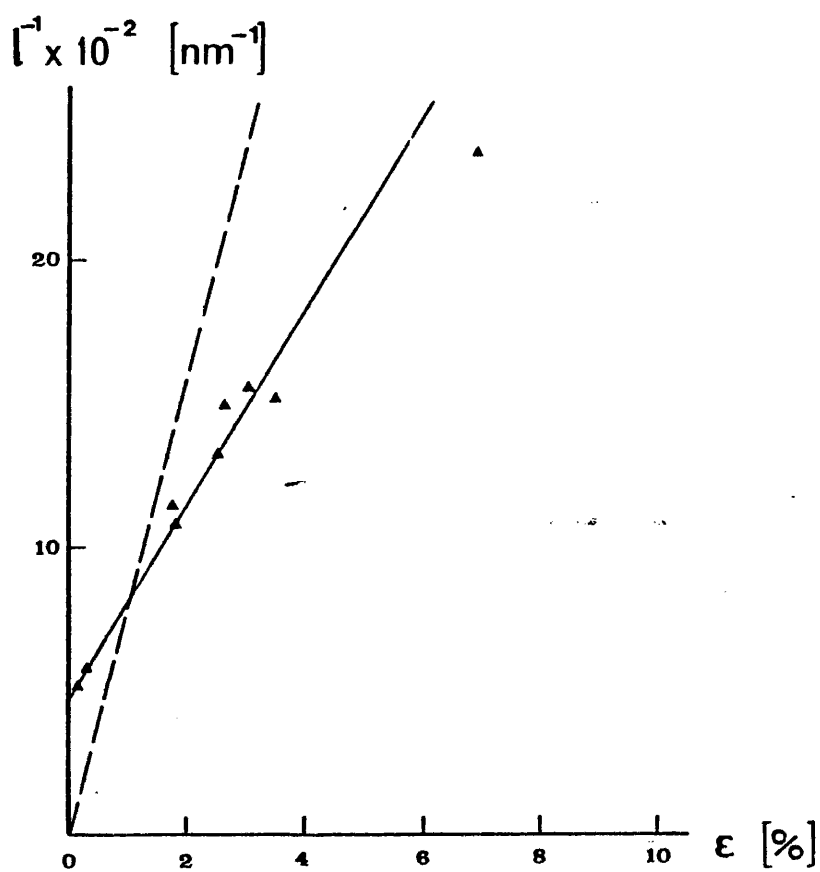


Fig. 3. Inverso del espesor medio de las laminillas cristalinas  $l$  en función de la concentración de defectos  $\epsilon$  para la serie de muestras de PE. La línea de trazos representa la separación promedio,  $\epsilon^{-1}$ , entre puntos de ramificación vecinos a lo largo de la macromolécula.

en: a) cuasi-reversibles y b) irreversibles. Los fenómenos cuasi-reversibles tienen lugar cuando la velocidad de calentamiento durante el ciclo de temperatura es elevada ( $\sim 1\text{Kmin}^{-1}$ ). Los fenómenos irreversibles, por el contrario, que incluyen diversos efectos del recocido del material, producen cambios morfológicos dependiendo no sólo de la temperatura, sino también del tiempo de recocido. Muchas veces se observan combinaciones de ambos procesos térmicos (16).

En este apartado se trata en primer lugar de investigar la variación cuasi-reversible de la susceptibilidad diamagnética que ocurre durante el proceso de fusión y posteriormente de examinar el efecto que el tiempo de recocido ejerce sobre la susceptibilidad diamagnética y las propiedades estructurales del PE.

a) Variación cuasi-reversible de la susceptibilidad  
diamagnética en función de la temperatura

En la Tabla IV se resumen los valores experimentales de susceptibilidad diamagnética específica de la serie de muestras de PE, tanto en estado sólido ( $\chi_m$ ) como en el líquido ( $\chi'_m$ ). El valor de  $\chi'_m$  no se ha incluido en todos los casos, porque el grado de viscosidad de algunas muestras no permitió utilizar el dispositivo experimental de variación de temperatura. El rango de temperaturas recorrido se extendió desde temperatura ambiente hasta  $\sim 20^\circ\text{C}$  por encima del intervalo de fusión. La figura 4 ilustra el comportamiento de varios tipos de PE investigados. En todos los casos al ir aumentando la temperatura se recorre primero una meseta de susceptibilidad específica constante  $\chi_m$ , para alcanzar después otra zona donde se produce un brusco cambio en la pendiente. Esta nueva pendien-

TABLA IV

Susceptibilidad específica, en el estado sólido  $\chi_m$   
y en el estado fundido  $\chi'_m$  de las muestras de PE.

Muestra	$\chi_m \times 10^8 [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$	$\chi'_m [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$	$\Delta\chi = \chi'_m - \chi_m [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$
1	-1.0106 ± 0.0008	-1.0165	-0.0059
2	-1.011 ± 0.001	—	—
3	-1.0188 ± 0.0008	—	—
4	-1.016 ± 0.001	—	—
5	~ -1.006 (imp. paramag.)	-1.013	-0.007
6	-1.010 ± 0.001	-1.0148	-0.0048
7	-1.0125 ± 0.0009	-1.0171	-0.0046
8	-1.012 ± 0.001	—	—
9	-1.022 ± 0.001	-1.0236	-0.0016

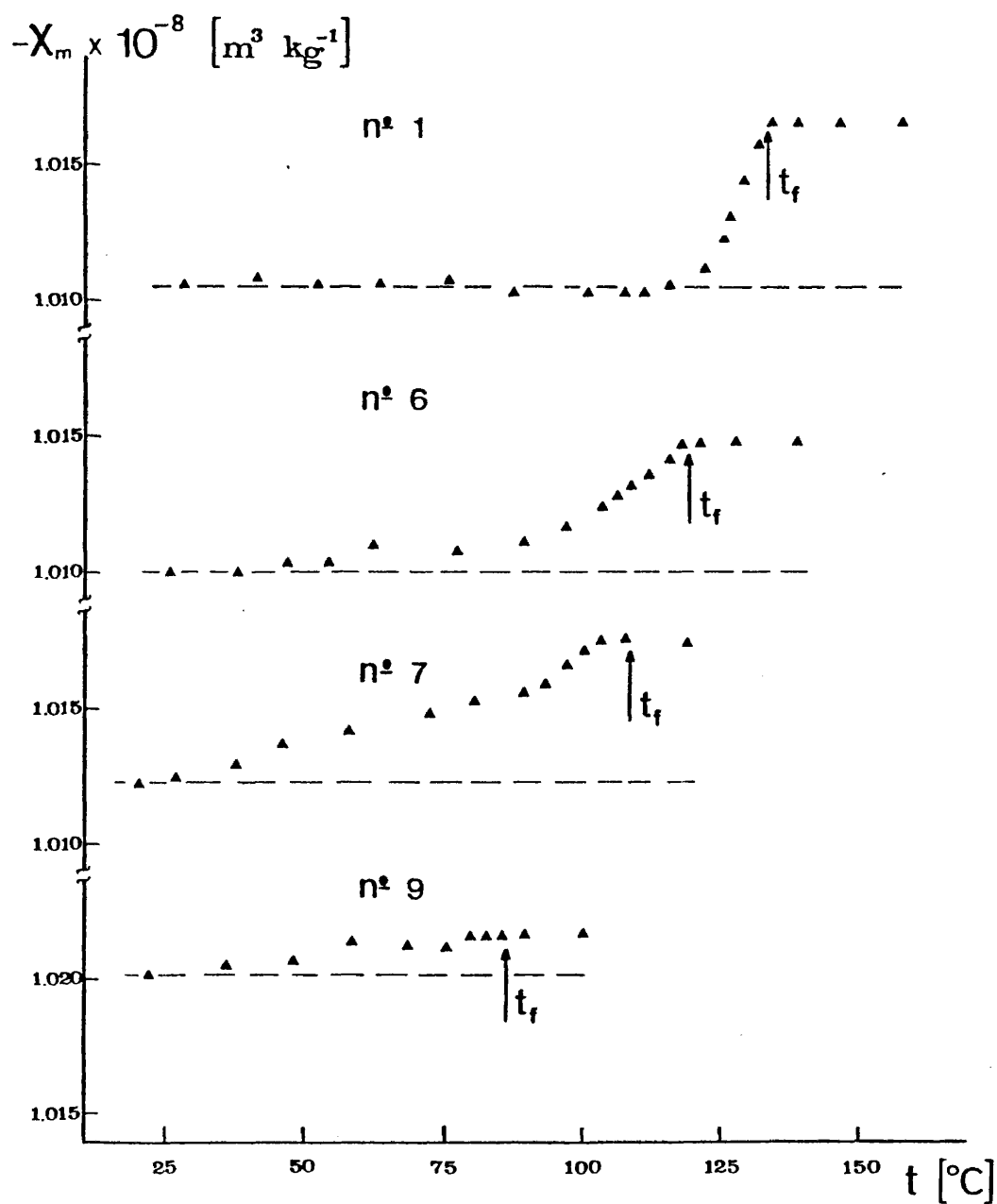


Fig. 4. Susceptibilidad específica  $\chi_m$  en función de la temperatura para varias muestras de PE investigadas.  $t_f$  representa los puntos de fusión.



te se mantiene durante algunos grados (intervalo de fusión) para posteriormente volver a valores de susceptibilidad constante  $\chi'_m$ . El llamado punto de fusión de las muestras coincide prácticamente en todos los casos con el inicio de la segunda meseta de valores constantes de  $\chi'_m$  asociados al estado líquido. Dicho punto además se ha comprobado de forma visual que corresponde a la temperatura en la que el polímero se vuelve transparente. La diferencia positiva de susceptibilidad entre el estado sólido y el líquido se designa por  $\Delta\chi = \chi'_m - \chi_m$  y sus valores están recogidos en la Tabla IV. En algunos casos antes de llegar al intervalo de fusión se aprecia un nuevo escalón menos pronunciado. Este comportamiento es similar al obtenido en parafinas sólidas en el estudio de su susceptibilidad específica en función de la temperatura (7). En este trabajo se determina la presencia de un cierto incremento en  $\chi_m$  antes de alcanzar el agudo escalón asociado a la transición sólido-líquido de las parafinas. Dicho incremento se puede atribuir a otro tipo de transiciones de fase en el estado sólido, como pueden ser cambios de sistema cristalino. En PE de bajo peso molecular los incrementos de  $\chi_m$  detectados en la primera meseta parecen estar más bien relacionados con un fenómeno de fusión parcial, en el que las laminillas cristalinas de menor espesor funden selectivamente antes del denominado intervalo de fusión del polímero. Así, por ejemplo, en la muestra nº 7, en donde el efecto descrito es más acusado, existe evidencia, obtenida mediante difracción de rayos X a ángulos bajos, de dos periodicidades laminares diferentes (18). La reflexión asociada a la periodicidad menor se comprueba que desaparece por encima de  $\sim 80^\circ\text{C}$  y que ese conjunto de laminillas de menor espesor

recristaliza de nuevo por debajo de la mencionada temperatura. Este resultado concuerda con el rango de temperaturas en el que se hace patente la elevación del valor de la susceptibilidad específica para esa misma muestra (Fig. 4). Como muestra nº 5 de la serie se eligió expresamente un PE fraccionado con un grado de polidispersidad cercano a la unidad para minimizar la posible segregación de laminillas y conseguir una transición sólido-líquido singular y bien definida. Efectivamente, en este caso (Fig. 5) la transición aparece muy bien diferenciada. La dependencia de  $\chi_m$  con la temperatura para esta muestra, indica la presencia de una pendiente positiva constante en las dos mesetas donde sería de esperar un valor de susceptibilidad prácticamente invariable (Fig. 5). Este comportamiento es típico de la inclusión de impurezas paramagnéticas, posiblemente debidas a los restos de catalizador que se emplean en la polimerización del material. La susceptibilidad paramagnética positiva disminuye directamente con la temperatura absoluta (Ley de Curie), dando como resultado un aumento global de tipo lineal de la susceptibilidad diamagnética observada con la temperatura. Los valores experimentales de la muestra nº 5 no se han incluido en los cálculos efectuados con toda la serie, por considerarse que sus valores absolutos están afectados por un cierto error. En la investigación sobre parafinas (17) también se puso de manifiesto que en la  $C_{24}H_{50}$  aparece un nuevo escalón  $\sim 50^\circ\text{C}$  por encima del punto de fusión. Se interpreta como que desde el punto de fusión hasta la nueva meseta (donde comienza el estado líquido verdadero) existe un grado de orden apreciable en forma de una superestructura esméctica. Este argumento se fundamenta en que cuando se enfría la parafina desde el referido estado intermedio de cristal líquido,

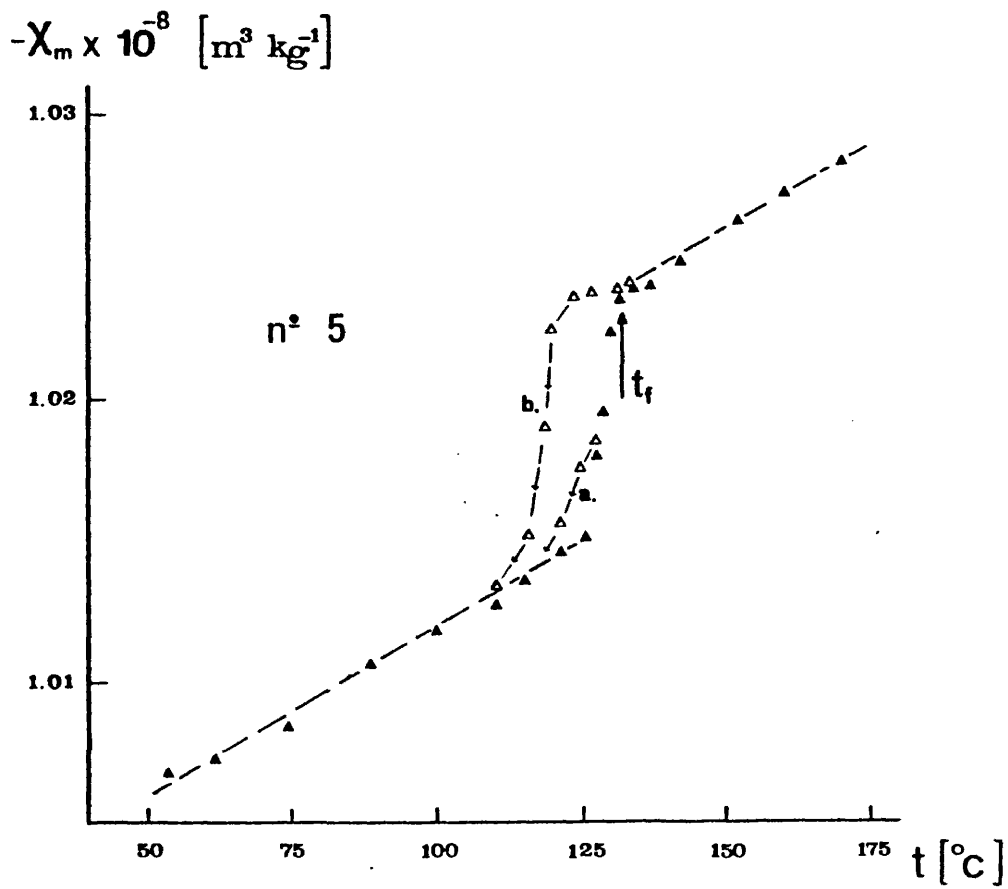


Fig. 5. Susceptibilidad específica  $\chi_m$  en función de la temperatura para la muestra 5 de la serie investigada. Los triángulos blancos representan dos ciclos de enfriamiento diferentes (a y b).

el tiempo necesario para recuperar el valor inicial de susceptibilidad asociada al estado sólido es mucho más corto que desde el verdadero estado líquido. En este último caso son necesarios tiempos extremadamente prolongados (varios días) para alcanzar el valor de equilibrio inicial. En otras parafinas, no se observa un estado intermedio, sino que se pasa directamente al estado líquido. En PE tampoco se ha detectado ninguna meseta por encima del intervalo de fusión, si bien nunca se han sobrepasado los  $50^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de fusión. Es interesante señalar, sin embargo, que durante el proceso de enfriamiento del polímero los tiempos de recuperación del valor de susceptibilidad son más parecidos al estado intermedio de las parafinas, es decir, que en pocos minutos se obtiene el valor correspondiente al estado sólido. En la figura 5 están reflejados dos ciclos de enfriamiento diferentes (los triángulos blancos representan los puntos en donde la temperatura va decreciendo). En el ciclo (a), se ha interrumpido el aumento de temperatura antes de haberse alcanzado el denominado punto de fusión, mientras que en el (b) ese punto se sobrepasa ligeramente. En ambos casos la recuperación es bastante rápida, si bien en el recorrido (b) se aprecia una ligera inercia que se refleja en que el valor de  $\chi_m$  se mantiene durante unos grados e incluso se podría apuntar un ligero aumento de dicho valor. El ciclo completo de cambio de fase, en ambos sentidos, es prácticamente reversible variando sólo la anchura del ciclo, expresada en grados, en función de la velocidad de calentamiento (o enfriamiento). La rápida recuperación del valor de la susceptibilidad diamagnética del PE sugiere que después del proceso de fusión, se mantiene un apreciable orden en el seno del polímero, lo cual permite volver a los valores primitivos de una

forma rápida. Queda abierta la cuestión de si un tratamiento térmico más enérgico podría llegar a destruir ese supuesto estado de ordenación, que sería detectable a través de una nueva elevación del diamagnetismo. Rault (19) en una investigación sobre PE de baja densidad sugiere como tiempo de recocido del líquido para borrar su memoria del orden cristalino (memoria cristalina del líquido (20)) un tiempo de  $2\tau$ , donde  $\tau$  es el denominado tiempo de relajación que depende, tanto de la temperatura de recocido  $T_i$  como de la temperatura del líquido a la cual se temple posteriormente,  $T_f$ . En dicho trabajo se obtiene un valor de  $\tau = 30$  min para un  $\Delta T = |T_i - T_f| \sim 100^\circ\text{C}$ , que está muy por encima del rango de temperaturas que se ha investigado en el presente estudio. Con el sistema disponible no se ha podido pues dilucidar experimentalmente este aspecto.

b) Efectos irreversibles: Influencia del recocido

Uno de los efectos más acusados que produce el recocido - calentamiento de un polímero por encima de cierta temperatura - es el aumento en el tamaño de cristal en la dirección molecular. Este proceso puede ser seguido mediante difracción de rayos X a ángulos bajos. En la figura 6, se ilustra la variación del largo espaciado con el tiempo de recocido para la muestra n° 1 de la serie de PE. La temperatura de recocido se fijó en  $7^\circ\text{C}$  por debajo del punto de fusión. Se verifica un crecimiento lineal del largo espaciado en función del logaritmo del tiempo según la expresión:

$$L = L_0 + B(T) \log\left(\frac{t}{t_0} + 1\right)$$

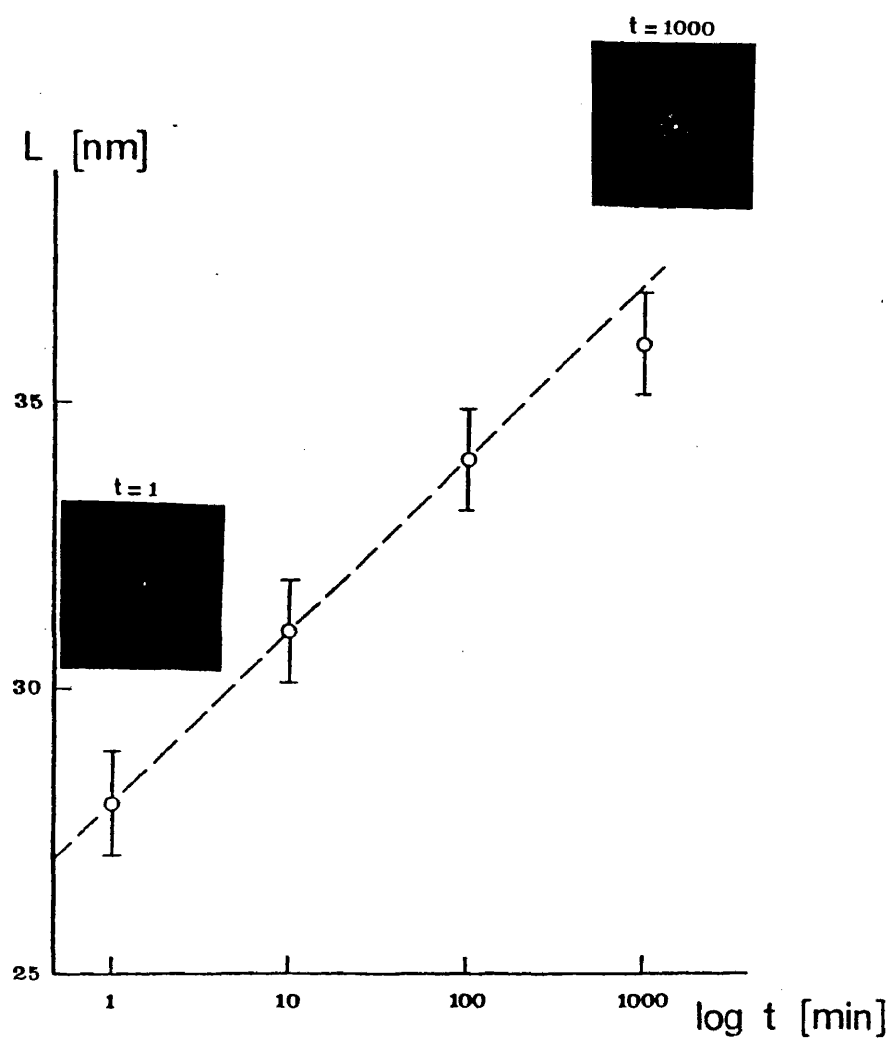


Fig. 6. Largo espaciado  $L$  en función del logaritmo del tiempo de recocido para la muestra 1 de la serie investigada.

en donde  $L_0$  es el largo espaciado correspondiente a un tiempo  $t=0$  y  $B(T)$  es una constante que depende de la temperatura (21). El fenómeno de crecimiento de los cristales en la dirección molecular se justifica por medio de dos mecanismos diferentes: en primer lugar parece intervenir un mecanismo de difusión que hace posible la traslación de secuencias de una molécula a través de la red cristalina y segundo interviene un proceso de fundido de cristales o secuencias cristalinas acompañado de la posterior recristalización desde el fundido. Lo que es incuestionable es que el crecimiento sólo puede ser explicado por medio de una reconversión total de la microestructura del sólido. Statton (22) ha propuesto un modelo que esquematiza el cambio en la estructura general.

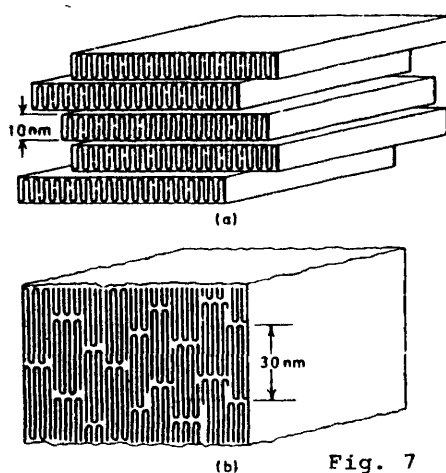


Fig. 7

En la Fig. 7 está representado dicho modelo y se puede observar la disposición de las cadenas en agregados policristalinos, antes (a) y después (b) del recocido. El incremento en el tamaño de cristal según la dirección molecular, se ve de alguna forma, compensado por una disminución del tamaño lateral de los cristales y en conse

cuencia el aumento de cristalinidad, reflejado por los incrementos en el valor de las densidades, es relativamente pequeño. En la Tabla V se recogen los valores del largo espaciado y de la densidad de la muestra 1 del PE en función del tiempo de recocido. Se comprueba cómo frente a un crecimiento total del largo espaciado de ~ 25%, la densidad y de forma simultánea la cristalinidad no llegan a experimentar una variación superior al uno por ciento. Igualmente, las medidas de susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de recocido sólo señalan variaciones mínimas (todas ellas en los límites del error experimental).

TABLA V

Tiempo de templado  $t$ , largo espaciado de rayos X  $L$ , densidad  $\rho$  y susceptibilidad específica  $\chi_m$  para la muestra nº 1 de PE (temperatura de recocido: 125.5°C)

$t$ [min]	$L$ [nm]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\chi_m \times 10^{-8}$ [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]
0	27 ± 1	963.5	- 1.010 ± 0.001
1	28 ± 1	964.0	- 1.011 ± 0.002
10	31 ± 1	967.5	- 1.008 ± 0.002
100	34 ± 1	969.5	- 1.007 ± 0.002
1000	36 ± 1	972.0	- 1.009 ± 0.002

En la muestra de PE más ramificado (nº 9) se observa un comportamiento más complejo, puesto que, como ya se ha indicado para la muestra nº 7, las fotografías de rayos X a ángulos bajos demuestran la presencia de dos reflexiones bien diferenciadas. La reflexión



asociada a la periodicidad laminar menor no sufre variaciones con el tiempo de recocido ( $L_2=11\text{nm} = \text{cte}$ ), mientras que la otra reflexión experimenta un crecimiento del largo espaciado  $L_1$ , desde  $18 \pm 1 \text{ nm}$  ( $t = 0 \text{ min}$ ) hasta  $22 \pm 1 \text{ nm}$  ( $t = 1000 \text{ min}$ ). Estos resultados apoyan la idea de que  $L_1$  corresponde a conjuntos de laminillas que recrystalizan isotérmicamente a la temperatura de recocido con un largo espaciado mayor, mientras que  $L_2$  está relacionado con material de bajo peso molecular que fué segregado y no cristalizado durante el proceso de cristalización y luego cristalizado al en friar la muestra a temperatura ambiente (18). Por el contrario, la cristalinidad y la susceptibilidad diamagnética de la misma muestra ( $n^{\circ} 9$ ) sólo experimenta leves variaciones. Se puede concluir que la susceptibilidad diamagnética en un polímero como el PE es una propiedad poco sensible a cambios estructurales. De la misma manera, la densidad, el índice de refracción o el calor de fusión tampoco reflejan grandes cambios al modificar la microestructura del sólido y se ha convenido que todas estas propiedades físicas pueden ser descritas en primera aproximación por un único parámetro, la cristalinidad (23). Sin embargo, dado que la cristalinidad de la serie de muestras investigadas está fundamentalmente modulada por el grado de defectos,  $\epsilon$ , que incluye cada una de ellas, se ha convenido en utilizar también este último parámetro para estudiar las varia-ciones de la susceptibilidad magnética.

#### 4.2. DISCUSION

##### 4.2.1. Análisis de la susceptibilidad diamagnética en regiones cristalinas y amorfas: influencia de la cristalinidad

De la estructura laminar bifásica del PE cabe esperar que la susceptibilidad diamagnética  $\chi_m$  venga definida por una doble contribución de las fases ordenada y desordenada. Esta distinción de fases, en principio del estado sólido, se podría suponer que se mantiene en el fundido. Este argumento se apoya en lo siguiente: al representar la susceptibilidad específica de la serie de muestras de PE investigadas en función de la concentración total de defectos  $\epsilon$ , se puede observar en la figura 8, como tanto los valores de  $\chi_m$  en el estado sólido (círculos blancos), como los datos experimentales del fundido (círculos negros) varían de forma creciente con  $\epsilon$ . En el estado sólido este efecto puede atribuirse a una deficiencia de cristalinidad puesta de manifiesto por el valor decreciente del espesor medio de las laminillas cristalinas y por la disminución de las dimensiones laterales de las mismas al aumentar la concentración de defectos. El resultado más interesante es, sin embargo, constatar que en el fundido, aunque de forma menos acusada, también se detecta una elevación en el valor de  $\chi_m'$  con  $\epsilon$ . Esto sugiere que en el estado líquido persiste una cierta memoria de la estructura bifásica cristalina a través quizás de un mantenimiento de la alineación paralela de las moléculas. A partir de este mismo principio han sido propuestos diversos modelos para explicar la morfología de un polímero en su estado amorfo o fundido (24,25,26). Así pues, se propone una discusión en la que las

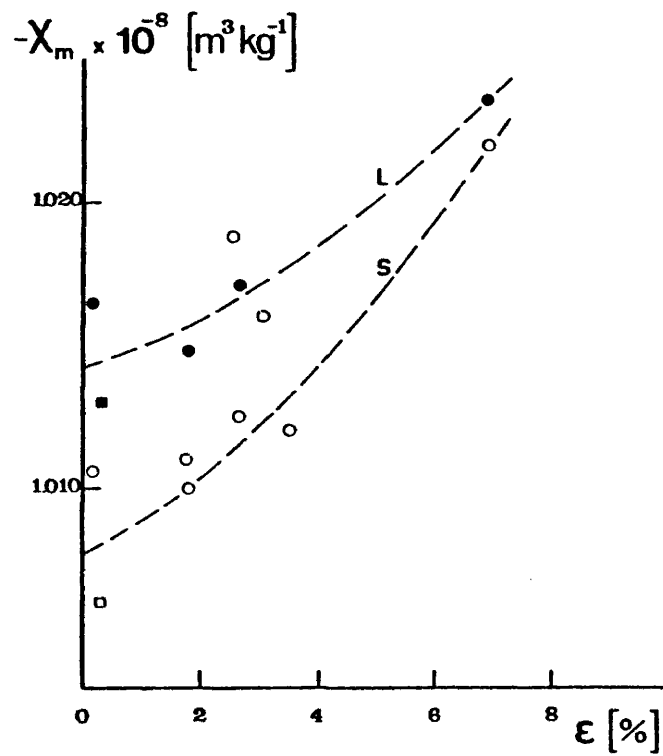
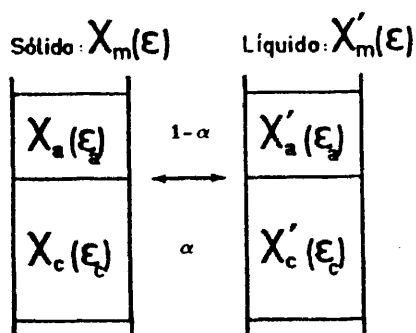


Fig. 8. Susceptibilidad específica  $\chi_m$  en función de la concentración de defectos  $m\epsilon$  para la serie de PE investigada, tanto en el estado sólido (o) como en el líquido (●).

contribuciones a la susceptibilidad están resumidas en el esquema adjunto:



donde  $\chi_c(\epsilon_c)$  y  $\chi_a(\epsilon_a)$  son las susceptibilidades diamagnéticas específicas respectivas de las laminillas cristalinas y regiones amorfas; mientras que  $\chi'_c(\epsilon_c)$  y  $\chi'_a(\epsilon_a)$  son las contribuciones de las regiones pseudo-cristalinas y más desordenadas del estado líquido. Cabría esperar que cada contribución, además, dependiera del número de defectos de cadena incluidos en su fase correspondiente. En lo que sigue, se denominarán  $\epsilon_c$  y  $\epsilon_a$  a las concentraciones respectivas de defectos de cadena por cada  $10^2$  grupos  $\text{CH}_2$  en las fases cristalina y amorfa. Dado que tanto  $\epsilon_a$  como  $\epsilon_c$  son función del grado total de defectos  $\epsilon(1)$  y que  $\alpha$  es, a su vez, función de  $\epsilon$  (27), parece razonable pensar que las contribuciones al diamagnetismo sean una función de la cristalinidad. En el estado sólido la susceptibilidad específica será:

$$\chi_m = \alpha \chi_c(\alpha) + (1-\alpha) \chi_a(\alpha)$$

y para el líquido:

$$\chi_m' = \alpha \chi_C'(\alpha) + (1-\alpha) \chi_a'(\alpha) \quad |8|$$

En ambas expresiones  $\alpha$  está expresado en tanto por uno.

La figura 9 ilustra la variación de la susceptibilidad específica de la serie de muestras de PE en función del grado de cristalinidad. (Los símbolos son los mismos de la figura 8).

a) Diamagnetismo en el estado sólido:

Para el estado sólido los datos experimentales se pueden ajustar a una curva cuadrática función de  $\alpha$ :

$$\chi_m = a_0 + a_1\alpha + a_2\alpha^2 \quad |9|$$

en donde:

$$a_0 = -1.0268 \times 10^{-8} ; a_1 = 3.54 \times 10^{-10} ; a_2 = -1.58 \times 10^{-10}$$

que expresa la disminución de  $\chi_m$  con  $\alpha$ . Todos los puntos excepto dos, ajustan dentro del error experimental con la curva. Teniendo en cuenta la distinta procedencia de cada muestra se estima que existe un buen acuerdo.

A partir de la expresión |7| se puede llegar a una curva del mismo orden que la experimental, admitiendo una dependencia lineal de  $\chi_C$  y de  $\chi_a$  con  $\alpha$ , de forma:

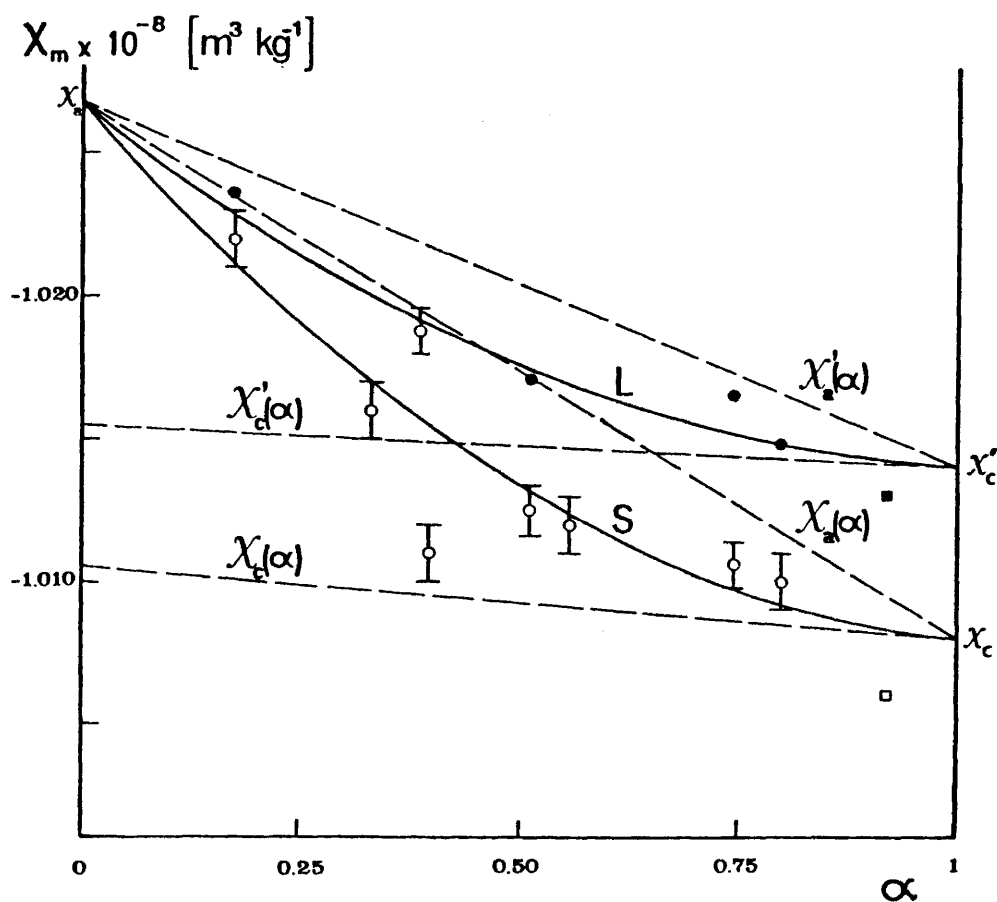


Fig. 9. Susceptibilidad específica  $\chi_m$  en función del grado de cristalinidad  $\alpha$  (en tanto por uno) de la serie de muestras de PE. La curva continua S, representa la susceptibilidad específica del estado sólido, calculada a partir de las contribuciones de las regiones amorfas  $\chi_a(\alpha)$  y cristalinas  $\chi_c(\alpha)$ . La curva L corresponde a un análisis similar del estado líquido.

$$\begin{aligned}\chi_c(\alpha) &= \chi_c(0) - \alpha(\chi_c(0) - \chi_c(1)) \\ \chi_a(\alpha) &= \chi_a(0) - \alpha(\chi_a(0) - \chi_a(1))\end{aligned}\quad |10|$$

Esta aproximación lineal implicaría admitir una dependencia lineal de  $\epsilon_c$  y  $\epsilon_a$  con  $\epsilon$  (Fig. 8 en (1)) y también de  $\alpha$  con  $\epsilon$ . Esta hipótesis es justificable tomando los dos primeros términos del desarrollo de la expresión de Hosemann (27):

$$\alpha = e^{-v\epsilon} \approx 1 - v\epsilon + (v\epsilon)^2 \dots \quad |11|$$

aunque de forma rigurosa sólo sería aplicable en los casos en que  $v\epsilon \rightarrow 0$ .

Sustituyendo las ecuaciones |10| en la |7| se obtiene:

$$\chi_m = \chi_a(0) - \alpha(2\chi_a(0) - \chi_a(1) - \chi_c(0)) + \alpha^2(\chi_a(0) + \chi_c(0) + \chi_c(1) - \chi_a(1)) \quad |12|$$

Esta última expresión admite ciertas simplificaciones, puesto que, en el modelo, se parte de una situación ideal de un cristal polimérico perfecto ( $\alpha = 1$ ;  $\epsilon = 0$ ) en la que los valores de  $\chi_m$  para ambas fases deben coincidir. Este valor se denominará  $\chi_c$  y parece razonable asignarle el valor correspondiente a un cristal parafínico; es decir:  $\chi_a(1) = \chi_c(1) = \chi_c = -1.008 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  (17). Posteriormente, y según disminuye  $\alpha$ , la distinta inclusión de defectos en cada fase, provocaría la diferente variación de sus contribuciones diamagnéticas. También se denominará en los sucesivos  $\chi_a$ , al valor de la susceptibilidad específica de la fase amorfa para una cristalinidad nula ( $\chi_a(0)$ ).

Con todo:

$$\chi_m = \chi_a - (2\chi_a - \chi_c - \chi_c(0)) \alpha + (\chi_a - \chi_c(0)) \alpha^2 \quad |13|$$

Identificando coeficientes entre |13| y |9| se obtiene:

$$\chi_a = -1.0268 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad \chi_c(0) = -1.0106 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Valores que proporcionan a partir de la ecuación |12|, los coeficientes calculados:

$$a_0 = -1.0268 \times 10^{-8} \quad ; \quad a_1 = 3.50 \times 10^{-10} \quad ; \quad a_2 = -1.62 \times 10^{-10} \quad |14|$$

que están en buen acuerdo con los experimentales. En la Fig. 9 está dibujada la curva calculada |9| con los coeficientes |14| para  $\chi_m$  y las contribuciones lineales  $\chi_a(\alpha)$  y  $\chi_c(\alpha)$ . Es interesante hacer notar cómo la contribución de la fase amorfa presenta una pendiente negativa más pronunciada que la contribución de la fase cristalina. Este resultado parece concordar con una inclusión preferente de defectos en la fase amorfa que provocan un desorden adicional y por tanto una elevación más acusada en el valor de la susceptibilidad magnética. Según Martínez de Salazar et al. (1), la fracción total de defectos incluidos en la fase cristalina de PE laminar, referido a la concentración total de defectos, está comprendida entre un 5 y un 20%. Esta pequeña proporción de defectos ocupan posiciones intersticiales de la red cristalina, quizás mediante generación de defectos conformacionales ("kinks") (28), influyendo sobre el empaquetamiento local entre moléculas adyacentes. Se produce así una expansión de la celdilla unidad que tendría como efecto una disminución gradual



de las fuerzas intermoleculares, origen de la pequeña variación de  $\chi_c(\alpha)$ . En la muestra más ramificada de la serie dicha variación (0.2%) corresponde a la inclusión de aproximadamente un defecto por cada  $10^2$  átomos de carbono de la región cristalina (1).

b) Diamagnetismo en el estado fundido

En el estado líquido se puede llevar a cabo un desarrollo analítico paralelo al anterior. Habrá que suponer que según el modelo de manojos de segmentos moleculares de Pechhold (26) para el estado de polímeros condensados, el estado líquido y las regiones amorfas con mayor inclusión de defectos son equivalentes. Esto viene apoyado por la convergencia de los datos experimentales del estado sólido y líquido cuando  $\alpha$  decrece e implica que:  $\chi'_a(0) = \chi'_c(0) = \chi'_a$ . Por otra parte se ha de cumplir, como en el estado sólido que:  $\chi'_a(1) = \chi'_c(1) = \chi'_c$ . Tomando una dependencia lineal de  $\chi'_c(\alpha)$  y  $\chi'_a(\alpha)$  con  $\alpha$  similar a las expresiones |10| y sustituyendo |8|, se obtienen unos valores:

$$\chi'_c = -1.014 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} ; \chi'_c(0) = -1.0155 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

y con ellos se llega a los coeficientes de la curva cuadrática calculada:

$$a'_0 = -1.0268 \times 10^{-8} ; a'_1 = -2.41 \times 10^{-10} ; a'_2 = -1.13 \times 10^{-10} \quad |15|$$

Las contribuciones  $\chi'_c(\alpha)$  y  $\chi'_a(\alpha)$  tienen pendientes menos pronunciadas que las correspondientes al estado cristalino (Fig. 9). Este resultado apoya la idea de que la distorsión producida por la

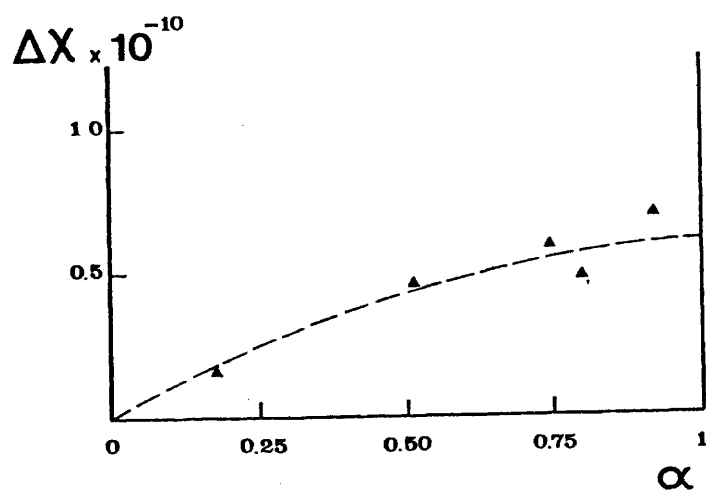


Fig. 10. Diferencia de susceptibilidades específicas  $\Delta\chi = \chi'_m - \chi_m$  entre el estado líquido y el sólido en función del grado de cristalinidad  $\alpha$ . La curva representa la predicción según el modelo propuesto.

inclusión de defectos en un sistema líquido de por sí desordenado es menor. Es decir, que cuanto mayor es el número de defectos de un sistema, aumenta la probabilidad de que interaccionen mutuamente y de que la incorporación de un nuevo defecto se agrupe dentro de un apiñamiento local en donde la distorsión producida sea ineficaz o esté amortiguada (29).

De las ec. [7] y [8] se puede predecir para  $\Delta\chi$  el valor:

$$\Delta\chi = \chi'_m - \chi_m = (\chi'_c + \chi'_c(0) - \chi_c - \chi_c(0)) \alpha + (\chi'_c(0) - \chi'_c(0)) \alpha^2 \quad [16]$$

Al ser  $\Delta\chi$  una magnitud relativa debería reproducir más fielmente los resultados experimentales. En efecto, en la figura 10, se ha dibujado la curva [16] (a trazos) pudiéndose apreciar el buen acuerdo obtenido entre las predicciones de nuestro modelo y los datos experimentales. Este resultado apoya fuertemente la validez de las aproximaciones propuestas. En conclusión, mediante el estudio de la susceptibilidad magnética se ha conseguido, 1<sup>a</sup>) separar las contribuciones de los distintos detalles microestructurales de la estructura laminar bifásica al diamagnetismo de un polímero como el PE, 2<sup>a</sup>) determinar la dependencia específica que el diamagnetismo de cada una de las contribuciones presenta con la cristalinidad. Por último, la dependencia de la susceptibilidad del estado fundido al variar la cristalinidad apoya la existencia de una microestructura con un cierto orden local como la propuesta por los modelos de manojos de segmentos moleculares (24,25,26), que tiende a destruirse con la gradual incorporación de defectos.

REFERENCIAS

1. J. Martinez Salazar y F.J. Baltá Calleja,  
J. Crystal Growth, 48, 283 (1979)
2. A. Keller y Y. Udagawa,  
J. Polymer Sci., Part A-2, 9, 1793 (1971)
3. E. Cagiao, Comunicación privada
4. A. Keller y S. Sawada,  
Makromol. Chem., 74, 190 (1964)
5. D.R. Rueda, E. Cagiao y F.J. Baltá Calleja,  
Makromol. Chem., 182, 2705 (1981)
6. J.M. Schultz, "Polymer Material Science",  
Prentice-Hall, New York (1974)
7. H. Hendus y G. Schnell,  
Kunststoffe, 2, 69 (1961)
8. "Physical Methods of Chemistry"  
A. Weissberger y B.W. Rossiter, Vol.1, Part 5 (1971)
9. H.G. Kilian,  
Kolloid Z., 176, 49 (1961)
10. W.O. Statton,  
J. Polymer Sci., Part C, 18, 33 (1967)
11. F.J. Baltá Calleja, J. Martinez Salazar, H. Cacković y  
J. Loboda-Cacković, J. Materials Sci., 16, 739 (1981)
12. D.C. Bassett,  
"Principles of Polymer Morphology",  
Cambridge University Press (1981)
13. P.J. Flory y J. Vrij,  
J. Am. Chem. Soc., 85, 3548 (1963)
14. J. Martinez Salazar, Tesis Doctoral,  
Universidad Autónoma de Madrid (1979)
15. B. Wunderlich y C.M. Cormier,  
J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., 5, 987 (1967)
16. E.W. Fisher,  
Pure and Appl. Chem., 31, 113 (1972)
17. F.J. Baltá Calleja, K.D. Berling, H. Cacković, R. Hosemann y  
J. Loboda-Cacković, J. Macromol. Sci. Phys, B12(3), 383 (1976)

18. J. Martinez Salazar y F.J. Baltá Calleja,  
Polymer Bulletin, 3, 7 (1980)
19. J. Rault y E. Robelin,  
Polymer Bulletin, 2, 373 (1980)
20. E. Turska y S. Gogolewski,  
J. Appl. Polym. Sci., 19, 637 (1975)
21. E.W. Fisher y G.F. Schmidt,  
Angew. Chem. Internat. Edit. 1, 488 (1962)
22. W.O. Statton,  
J. Appl. Phys., 38, 4149 (1967)
23. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics",  
Volumen I, Academic Press, New York (1973)
24. V.A. Kargin,  
J. Polymer Sci., 30, 247 (1958)
25. G.S.Y. Yeh,  
J. Macromol. Sci., B6, 451 (1972)
26. W. Pechhold y S. Blasenbrey,  
Kolloid Z., 241, 955 (1970)
27. H. Cacković, J. Loboda-Cacković y R. Hosemann,  
J. Polymer Sci., Polymer Symp., 58, 59 (1977)
28. G. Kortleve, C.A.F. Tuinjmán y C.C. Vonk,  
J. Polymer Sci., A2, 10, 123 (1972)
29. M.E. Cagiao y F.J. Baltá Calleja,  
J. Macromol. Sci. Phys. (1982) (en prensa)

## 5. CONCLUSIONES

### CONCLUSIONES

Las conclusiones principales a las que ha dado lugar el presente trabajo de Tesis Doctoral, se pueden agrupar en dos apartados:

I) Estructura y diamagnetismo de cristales moleculares de diamidas

II) Diamagnetismo de Polietileno con microestructura laminar.

#### I) Cristales moleculares

1<sup>a</sup>) Se han determinado los parámetros del empaquetamiento cristalino correspondientes a una celdilla unidad triclínica en la serie de diamidas. Dicho empaquetamiento contempla la presencia de una molécula por celdilla unidad con una conformación de cadena extendida. La disposición relativa de hojas de puentes de hidrógeno adyacentes responde a un empaquetamiento del tipo "cruzado". Finalmente se ha detectado una cizalla progresiva de 3 unidades de cadena a lo largo del eje molecular para todos los miembros de la serie excepto para el DA 1 donde se ha deducido una cizalla alternante.

2<sup>a</sup>) En la serie de cetodiamidas, se han propuesto dos formas de conformación molecular en base a modelos estructurales. Los largos espaciados de rayos X se pueden explicar postulando una disposición antiparalela de ambas conformaciones en las hojas de puentes de hidrógeno. El empaquetamiento más favo-

rable responde a una cizalla que implica desplazamientos de un número par de unidades de cadena entre hojas de puentes de hidrógeno a lo largo del eje molecular.

- 3<sup>a</sup>) La desviación de la susceptibilidad diamagnética observada en las dos series, de los valores calculados, se ha relacionado con el tipo de conformación molecular y con la cizalla propuesta entre hojas de puentes de hidrógeno. En efecto, una conformación no planar junto con el efecto de cizalla está asociado a una elevación del diamagnetismo.

## II) Polietileno laminar

- 1<sup>a</sup>) Se ha investigado la susceptibilidad específica diamagnética de Polietileno con distintas concentraciones de defectos moleculares en el estado sólido y en el fundido. En ambos casos, se ha puesto en evidencia una dependencia creciente del valor de la susceptibilidad con la concentración de defectos.
- 2<sup>a</sup>) Las transiciones sólido-líquido se caracterizan mediante una elevación del valor de la susceptibilidad diamagnética en las cercanías del punto de fusión, que es una función del número de defectos y por lo tanto de la cristalinidad. En el caso de Polietileno con un gran número de defectos ( $\epsilon > 2.5\%$ ) se ha detectado la presencia de una elevación menos acusada y peor definida, que se ha asociado a un proceso de fusión parcial de laminillas cristalinas de menor espesor.



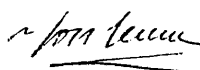
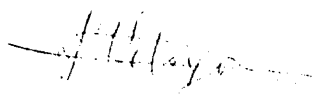
- 3<sup>a</sup>) En muestras de Polietileno degradado con ácido nítrico se ha logrado determinar la naturaleza estructural de las cadenas moleculares resultantes, así como la posible presencía de otros grupos atómicos, comparando los valores calculados y experimentales de la susceptibilidad.
- 4<sup>a</sup>) El notable aumento del largo espaciado que define la es - tructura laminar detectado al variar el tiempo de recocido para una temperatura constante, no provoca variaciones sensibles en el valor de la susceptibilidad diamagnética. Esta magnitud responde, sin embargo, a variaciones de la cristalinidad.
- 5<sup>a</sup>) Se ha propuesto un modelo bifásico que contempla las con - tribuciones de las regiones desordenadas ("amorfa") y or - denadas (cristalina) de forma independiente al diamagne - tismo del estado condensado. Este modelo permite analizar la influencia en el diamagnetismo de los distintos deta - lles microestructurales de la estructura laminar bifásica del Polietileno, tanto en el estado sólido como en el fundido.
- 6<sup>a</sup>) En el marco del modelo anterior, se ha analizado la depen - dencia de las contribuciones de las fases amorfa y crista - lina a la susceptibilidad diamagnética frente a la crista - linidad. En el estado solidificado del polímero la varia - ción de la contribución amorfa al diamagnetismo es más acusada. Este resultado apoya el concepto de una exclusión preferente de los defectos de las regiones cristalinas.

En el estado fundido, esta variación de ambas contribuciones a la susceptibilidad sigue prevaleciendo. Ello sugiere la persistencia de un determinado grado de orden intermolecular en el "líquido" polimérico que puede ser gradualmente destruido por la creciente presencia de defectos moleculares.



Reunido el Tribunal que suscribe  
en el día de la fecha acordó cali-  
ficar la presente Tesis Doctoral  
con la censura de -

Madrid, 28 de Mayo 1982



Carlos Sánchez Alcaraz

José María Sánchez Alcaraz

